



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE CEILÂNDIA  
CURSO DE FARMÁCIA

**Mirella Giovana de Oliveira da Silva**

MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA  
ÁGUA E NO SEDIMENTO DO RIO DOCE E SEUS AFLUENTES DEPOIS DO  
DESASTRE NA MINERAÇÃO EM 2015

Brasília, DF

2017

**Mirella Giovana de Oliveira da Silva**

**MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA  
ÁGUA E NO SEDIMENTO DO RIO DOCE E SEUS AFLUENTES DEPOIS DO  
DESASTRE NA MINERAÇÃO EM 2015**

Monografia de conclusão de curso  
apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Farmacêutica na  
Universidade de Brasília, Faculdade de  
Ceilândia.

Orientadora: Profa. Dra. Vivian da Silva  
Santos

Brasília, DF

2017

SI586 m Silva, Mirella G.O  
MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE  
TÓXICOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO DO RIO DOCE E SEUS  
AFLUENTES DEPOIS DO DESASTRE NA MINERAÇÃO EM 2015 /  
Mirella G.O Silva; orientador Vivian da Silva  
Santos. -- Brasília, 2017.  
71 p.

Monografia (Graduação - Farmácia) -- Universidade  
de Brasília, 2017.

1. água. 2. metais. 3. Rio Doce. 4. Sedimentos.  
5. contaminação das águas subterrâneas. I. da Silva  
Santos, Vivian, orient. II. Título.

**Mirella Giovana de Oliveira da Silva**

**MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA  
ÁGUA E NO SEDIMENTO DO RIO DOCE E SEUS AFLUENTES DEPOIS DO  
DESASTRE NA MINERAÇÃO EM 2015**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Vívian da Silva Santos (Universidade de Brasília – Faculdade de  
Ceilândia)  
Orientadora

---

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa (Universidade de Brasília – Faculdade de  
Ceilândia)

---

MsC. Natália Carvalho Guimarães (Universidade de Brasília – Faculdade de  
Ciências da Saúde)

Brasília, DF

2017

Dedico esse trabalho à minha família devido ao apoio prestado e por acreditarem em mim.

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças em meio às dificuldades e por ser tudo para mim.*

*Aos meus pais Maria Rodrigues de Oliveira e André Luiz da Silva, e meus irmãos Paulo André de Oliveira da Silva e André Luiz (in memoriam), pelo apoio e ensinamentos deixados, os quais me fortaleceram e me fizeram uma pessoa melhor. Em especial, agradeço à minha mãe por compreender meus momentos difíceis e por sempre me motivar e ensinar a buscar o melhor, sempre com humildade e sabedoria.*

*Aos meus padrinhos Maria Regina Boleli e José Neife de Alcântara pelo incentivo e apoio. Aos demais familiares, que de alguma forma contribuíram para meu desempenho na faculdade. Agradeço porque fizeram, fazem e sempre farão parte da minha história.*

*Aos meus amigos, por toda diversão e companheirismo que me proporcionaram ao longo desse período.*

*A professora Dra. Vívian da Silva Santos pela orientação dessa pesquisa e pelo esforço em realizar um bom trabalho.*

*A todos do laboratório de DNA forense do Instituto de Criminalística da Polícia Civil – DF pelas amizades e ensinamentos. Em especial, ao Dr. Rodrigo Heringer pela paciência e simpatia ao longo das análises no ICP-MS.*

*À Dra. Daniela Marques pela paciência e prontidão no auxílio à estruturação do trabalho.*

*À banca, professor Dr. Marcelo Henrique Sousa e Mestre Natália Carvalho Guimarães pelo aceite do convite.*

*Ao professor Fernando Barbosa Júnior por disponibilizar o Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP, para que a digestão ácida de sedimentos pudesse ser realizada e à Universidade de Brasília/Faculdade de Ceilândia por proporcionar conhecimento, oportunidades e amizades que me fizeram crescer pessoalmente e cientificamente.*

“Se você acredita que pode ser feito, sua mente encontrará uma maneira de fazê-lo.”

(Autor desconhecido).

## **Resumo**

**SILVA, M.G.O. Monitoramento dos níveis de metais potencialmente tóxicos na água e no sedimento do rio doce e seus afluentes depois do desastre na mineração em 2015.** Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

O rompimento da barragem de Fundão ocorreu em 05 de novembro de 2015 em Bento Rodrigues, Mariana - MG, o qual despejou toneladas de rejeitos da mineração. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar metais potencialmente tóxicos nas águas e sedimentos dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, periodicamente, à luz da resolução CONAMA 357/2005 e Portaria 2914/2011 para qualidade de água; e do guia CCME para qualidade de sedimento. As amostras foram obtidas de duas expedições, onde foram selecionados pontos a montante e a jusante do incidente. Para determinar os metais da água, 50 mL de amostra foram coletados e conservados com cerca de três gotas de  $\text{HNO}_3$  subdestilado, sendo que para metais dissolvidos a alíquota foi filtrada antes da acidificação. Os sedimentos foram coletados com o auxílio de uma draga de Petersen e amostrados em sacos plásticos. A quantificação dos metais contidos na água foi realizada pela técnica de ICP-OES e dos metais contidos nos sedimentos pela técnica de ICP-MS. Para água, atenção especial foi dada aos metais: alumínio dissolvido, arsênio, cádmio, chumbo, níquel, cromo e urânio totais, todos encontrados com concentração acima do preconizado pela CONAMA 357/2005 e Portaria 2914/2011 na maioria dos pontos. Para sedimentos, atenção especial foi dada ao arsênio e cromo, os quais apresentaram concentrações acima do preconizado pela CCME na maioria dos pontos. Logo, poderão ser observados efeitos tóxicos de leve a moderado sobre o meio ambiente e a população.

**Palavras chave:** Água; Metais; Rio Doce; Sedimentos; Contaminação das águas subterrâneas.



## **Abstract**

**SILVA, M.G.O. Monitoramento dos níveis de metais potencialmente tóxicos na água e no sedimento do rio doce e seus afluentes depois do desastre na mineração em 2015.** Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

The rupture of the Fundão dam happened on November 5th, 2015 in Bento Rodrigues, Mariana - MG, which dumped tons of tailings. Thus, this work had as objective to evaluate potentially toxic metals in the waters and sediments of the Gualaxo do Norte, Carmo and Doce rivers, periodically, in the light of resolutions CONAMA 357/2005 and Ordinance 2914/2011 for water quality; And the CCME guide for sediment quality. The samples were obtained from two expeditions, where points were selected upstream and downstream of the incident. To determine the metals in the water, 50 mL of sample were aliquoted and preserved with about three drops of sub-distilled HNO<sub>3</sub>, and for dissolved metals the aliquot was filtered before acidification. The sediments were collected with the aid of a Petersen dredger and sampled in plastic bags. The quantification of the metals contained in the water was performed by the ICP-OES technique and the metals contained in the sediments by the ICP-MS technique. For the water, special attention was given to the metals: dissolved aluminum, arsenic, cadmium, lead, nickel, chromium and uranium total, all found with concentration above that recommended by CONAMA 357/2005 and Ordinance 2914/2011 in most points. For the sediments, special attention was given to the arsenic and chromium metals, which presented concentrations above that recommended by CCME in most points. Therefore, mild to moderate toxic effects on the environment and population may be observed.

**Keywords:** water; Metals; Sweet River; Sediments; Contamination of groundwater

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Vista aérea da área das barragens Germano, Fundão e Santarém após rompimento de Fundão - Corpo de Bombeiros. ....	18
<b>Figura2</b> - (A) Mapa dos pontos coletados na primeira expedição. (B) Mapa dos pontos coletados na segunda expedição .....	37
<b>Figura 3</b> - Curva do tempo <i>versus</i> temperatura do micro-ondas indicando bom funcionamento do equipamento .....	42

## Lista de Gráficos

<b>Gráfico 1</b> – Concentração de alumínio dissolvido .....	47
<b>Gráfico 2</b> – Concentração de alumínio total .....	48
<b>Gráfico 3</b> – Concentração de arsênio na água .....	50
<b>Gráfico 4</b> – Concentração de arsênio no sedimento .....	51
<b>Gráfico 5</b> – Concentração de bário na água.....	52
<b>Gráfico 6</b> – Concentração de bário no sedimento .....	52
<b>Gráfico 7</b> – Concentração de cádmio na água .....	53
<b>Gráfico 8</b> – Concentração de cádmio no sedimento.....	54
<b>Gráfico 9</b> – Concentração de chumbo na água .....	55
<b>Gráfico 10</b> – Concentração de chumbo no sedimento .....	56
<b>Gráfico 12</b> – Concentração de cromo no sedimento .....	58
<b>Gráfico 13</b> – Concentração de níquel na água .....	59
<b>Gráfico 14</b> – Concentração de níquel no sedimento .....	60
<b>Gráfico 15</b> – Concentração de prata no sedimento .....	61
<b>Gráfico 16</b> – Concentração de urânio na água.....	61

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Descrição dos pontos coletados .....	38
<b>Tabela 2</b> – Dados do ICP-OES .....	40
<b>Tabela 3</b> – Dados do ICP-MS .....	43
<b>Tabela 4</b> – Valores de LD (limite de detecção) para água (mg/L) e sedimento (mg/Kg) .....	45
<b>Tabela 5</b> - Análise do Material de Referência Certificado PACS-2 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) em média $\pm$ desvio padrão comparado com os valores encontrados, em mg/Kg de massa seca. ....	46

### Lista de Abreviaturas e Siglas

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
Cd	Cádmio
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Crômio
ES	Espírito santo
Fe	Ferro
g	Grama
GIAIA	Grupo Independente de Avaliação de Impactos Ambientais
IARC	Agência Internacional de Pesquisa do Câncer
Ibama	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
JECFA	Expert Committee on Food Additives
Kg	Quilograma
km	Quilômetro

L	Litro
Li	Lítio
LTDA	Limitada
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
µg	Micrograma
MG	Minas gerais
mg	Miligrama
mn	Manganês
MS	Ministério da Saúde
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
Pb	Chumbo
PEL	Probable effect level
S/A	Sociedade anônima
Si	Silício
Sb	Antimônio
TEL	Threshold Effect Level
TGI	Trato gastrointestinal
U	Urânio
WHO	Organização Mundial da Saúde
X	Vezez
Zn	Zinco

## Lista de Símbolos

® Marca registrada

± Mais ou menos

% Porcentagem

## Sumário

<b>1 Introdução</b>	17
<b>1.1 Bacia Hidrográfica do rio Doce</b>	17
<b>1.2 Empresa Samarco e barragem de Fundão</b>	17
<b>1.3 Contaminação ambiental por metais</b>	19
<b>1.4 Água</b>	20
<b>1.5 Sedimento</b>	21
<b>1.6 ICP-OES e ICP-MS</b>	22
<b>1.7 Toxicidade dos metais avaliados</b>	23
1.7.1 Metais analisados somente para a água do rio:	23
1.7.1.1 Alumínio (Al)	23
1.7.1.2 Antimônio (Sb)	24
1.7.1.3 Urânio (U)	25
1.7.2 Metais analisados para água e sedimentos do rio	26
1.7.2.1 Arsênio (As)	26
1.7.2.2 Bário (Ba)	27
1.7.2.3 Cádmio (Cd)	28
1.7.2.4 Chumbo (Pb)	29
1.7.2.5 Crômio (Cr)	31
1.7.2.6 Níquel (Ni)	32
1.7.2.7 Prata (Ag)	33
<b>2 Justificativa</b>	35
<b>3 Objetivos</b>	36
<b>3.1 Geral</b>	36
<b>3.2 Específico</b>	36
<b>4. Materiais e métodos</b>	37
<b>4.1 Esquematização das coletas de água e sedimento</b>	37
<b>4.2 Coleta e conservação das amostras para análise de metais na água</b>	38
4.2.1 Determinação dos metais na água	39
<b>4.3 Coleta e conservação das amostras para análise de metais no sedimento</b>	41
4.3.1 Determinação dos metais no sedimento	41



4.4 Validação dos dados .....	44
5 Resultados e discussão.....	45
5.1 Concentração de Alumínio na água .....	47
5.2 Concentração de Arsênio.....	49
5.2.1 Água .....	49
5.2.2 Sedimento.....	50
5.3 Concentração de Antimônio na água.....	51
5.4 Concentração de Bário.....	51
5.4.1 Água .....	51
5.4.2 Sedimento.....	52
5.5 Concentração de Cádmio.....	53
5.5.1 Água .....	53
5.5.2 Sedimento.....	54
5.6 Concentração de Chumbo .....	54
5.6.1 Água .....	54
5.6.2 Sedimento.....	55
5.7 Concentração de Crômio .....	56
5.7.1 Água .....	56
5.7.2 Sedimento.....	57
5.8 Concentração de Níquel .....	58
5.8.1 Água .....	58
5.8.2 Sedimento.....	59
5.9 Concentração de Prata .....	60
5.9.1 Água .....	60
5.9.2 Sedimento.....	60
5.10 Concentração de Urânio na água .....	61
5.11 Panorama geral dos resultados obtidos.....	62
6 Considerações Finais .....	64
7 Referências bibliográficas.....	65

## **1 Introdução**

### **1.1 Bacia Hidrográfica do rio Doce**

O rio Doce recebe esse nome a partir da confluência dos rios Piranga e do Carmo, entre as cidades de Ponte Nova, Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado, em Minas Gerais. O curso d'água principal da bacia percorre 888 km desde a nascente do rio Xopotó até a sua foz no Oceano Atlântico localizada no município de Linhares, Estado do Espírito Santo (TEIXEIRA, 2013).

A área de drenagem da bacia do rio Doce corresponde a cerca de 84 mil km<sup>2</sup>, dos quais 86% encontram-se no Estado de Minas Gerais e 14% no Espírito Santo. Está localizada na Região Hidrográfica do Atlântico Sudeste, no Sudeste do Brasil. Possui rica biodiversidade, estando 98% de sua área inserida no bioma de Mata Atlântica, um dos mais importantes e ameaçados do mundo, e os 2% restantes em área de Cerrado. A bacia hidrográfica compreende 225 municípios, cujos territórios estão total ou parcialmente nela inseridos (IBAMA, 2010).

Os recursos hídricos da bacia do rio Doce desempenham um papel fundamental na economia do leste mineiro e do noroeste capixaba (ES), uma vez que fornecem a água necessária aos usos doméstico, agropecuário, industrial e geração de energia elétrica, dentre outros (ANA, 2016).

### **1.2 Empresa Samarco e barragem de Fundão**

As minas de ferro da região operam à base de elevado grau de mecanização e equipamentos pesados, sendo empreendimentos de grandes empresas. As duas principais mineradoras que atuam na bacia são a Vale S/A e a Samarco Mineração, as duas maiores produtoras de minério de ferro do país (IBRAM, 2013). A Samarco é uma empresa de grande porte, de propriedade da Vale S/A (50%) e BHP Billiton Brasil Ltda (50%). Trata-se da 10<sup>a</sup> maior exportadora do país em 2014. Os rejeitos são estocados em três reservatórios na mina em Mariana: Santarém, Fundão e Germano (IRASS, 2014) (Figura 1).



**Figura 1** - Vista aérea da área das barragens Germano, Fundão e Santarém após rompimento de Fundão - Corpo de Bombeiros.  
FONTE: ANA, 2016.

Os cursos d'água da bacia do rio Doce funcionam como canais receptores, transportadores e autodepuradores dos rejeitos e efluentes produzidos por essas atividades econômicas e dos esgotos domésticos da grande maioria dos municípios ali existentes, o que compromete a qualidade da água (ANA, 2016).

O rompimento da barragem de rejeitos minerais de Fundão, situada em Mariana, resultou em um desastre ambiental de grande magnitude e repercussão. No dia 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem liberou um volume estimado de 34 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração, água e materiais utilizados em sua construção, causando diversos impactos socioeconômicos e ambientais na bacia do rio Doce (ANA, 2016).

A partir da barragem de Fundão, a onda de rejeitos e detritos seguiu os cursos do córrego Santarém e rios Gualaxo do Norte e do Carmo por 77 km até alcançar o rio Doce (ANA, 2016). De acordo com estimativas do IBAMA, nesse trecho a avalanche de lama atingiu uma área de cerca de 1.500 hectares (IBAMA, 2016). Bento Rodrigues, subdistrito do distrito de Santa Rita Durão, município de

Mariana, situado a pouco mais de 5 km das barragens e 35 km da sede de Mariana, foi praticamente todo soterrado pela avalanche de água, lama e detritos produzida com o rompimento da barragem (ANA, 2016).

O Grupo Independente de Avaliação de Impactos Ambientais (GIAIA) obteve em suas análises preliminares elevadas concentrações de metais quando comparados com a legislação vigente, onde os metais mais preocupantes foram: arsênio, manganês, chumbo e ferro total.

### **1.3 Contaminação ambiental por metais**

A presença de metais pesados, elementos cuja densidade excede 5,0 g/cm<sup>3</sup>, e outras substâncias inorgânicas tóxicas são atribuídas aos processos naturais, como o intemperismo das rochas, carreamento de solos e aos processos artificiais, os quais se relacionam aos resíduos das atividades antropogênicas. A diferença entre ambos reside na magnitude do impacto, na frequência (ocasional, contínua ou intermitente) e na duração (horas, meses e anos) em que ocorre a distribuição e contaminação pelos metais, ocasionando impactos consideráveis na estrutura e funcionamento dos ecossistemas. Além disso, deve-se considerar que a contaminação por metais pode ocorrer por fontes difusas, como aquelas originadas pela atmosfera, deposições sólidas e lixiviação do solo, particularmente em áreas agrícolas, e fontes pontuais, caracterizadas principalmente pelas emissões de efluentes industriais, esgotos domésticos, depósitos de lixo e despejos de mineração. Entre os dois processos, os naturais, dependendo de sua magnitude e frequência, são mais assimiláveis pelos ecossistemas, pois ocorrem de forma gradual enquanto os antropogênicos ocorrem em concentrações e duração que não permitem a assimilação pelos ecossistemas, sendo, iguais aos primeiros, cumulativos no sistema. Em relação às fontes, as difusas são mais difíceis de serem controladas (CALMANO, 1996).

Em estudos ambientais, os metais podem apresentar várias denominações dependendo do objetivo proposto. Para estudos que envolvem metais encontrados em baixas concentrações, estes são chamados de metais traço. São exemplos de matrizes água, sedimento, solo, etc. São denominados de metal disponível, quando

estes elementos são determinados como encontrado na forma que será facilmente assimilado pelos organismos vivos. Além disso, podem ser chamados de metais essenciais [Exemplo: Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn)], provavelmente essenciais [Exemplo: Níquel (Ni), Lítio (Li) e Silício (Si)] e não essenciais [Exemplo: Cádmio (Cd), Arsênio (As) e Alumínio (Al)]. São essenciais ou provavelmente essenciais quando requerido para completar o ciclo de vida dos organismos e não essenciais quando não os são e por isso são tóxicos. O termo metal pesado representa os metais que possuem massa atômica maior que 40 ou número atômico maior que 20. Esse termo, apesar de alguns não concordarem, ainda vem sendo empregado na literatura (GARCIA et al, 2012).

#### **1.4 Água**

Ao acreditar que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, a Constituição Federal e a Lei nº 6.938 (31/08/1981), visam controlar o lançamento no meio ambiente de poluentes em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida; a saúde e o bem-estar humano, assim como o equilíbrio ecológico aquático, os quais não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas. O controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água (CONAMA 357/2005).

A distribuição de efluentes industriais contendo metais pesados em fontes hídricas é a causa humana mais responsável pela poluição em vários ambientes aquáticos. A natureza geoquímica do solo é um importante fator, quando se trata da poluição por metais. Metais pesados em água persistem por mais tempo que outros poluentes e passam da superfície para a camada subterrânea de água (PATHAK et al., 1994).

## 1.5 Sedimento

O sedimento de fundo é por definição, todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão (MUDROCH & MACKNIGHT, 1991).

Os sedimentos de fundo desempenham um papel importante no esquema de poluição dos rios por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais (BEVILACQUA, 1996). Segundo D'Itri (RESTREPO, 2007), os metais em ambientes aquáticos podem chegar aos sedimentos basicamente por dois mecanismos: 1) ligação ou adsorção com ligantes orgânicos ou inorgânicos, formando complexos com metais e precipitando diretamente no sedimento ou 2) através da reação de orgânicos com íons metálicos, permanecendo em solução até que sejam adsorvidos pelo material em suspensão, que precipitará nos sedimentos. Logo, os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, porque possuem grande capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes. Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (HORTELLANI, et al., 2008; PEREIRA, 1998). Sendo assim, é bastante pertinente a análise de sedimentos de regiões atingidas pelo rompimento da barragem de Mariana (MG).

A poluição dos sedimentos está intimamente ligada à poluição das águas e tem origem em diversas fontes, dentre as quais se destacam: efluentes domésticos, fluentes industriais, carga difusa urbana e agrícola (HORTELLANI, et al., 2008; CETESB, 1999). A situação é mais crítica nas regiões em que existem atividades portuárias, depósito de resíduos industriais e urbanos.

Cabe ressaltar, também, que a região de Mariana tem forte presença de garimpo de ouro, conforme ressaltado por Moraes et al (2016), que mesmo desativadas, essas atividades ainda são observadas no rio do Carmo; e as associações minerais presentes nos depósitos explorados de ouro ou ferro são ricas

em metais traços com alto potencial tóxico, podendo, assim, dependendo dos minérios e estéreis (minérios com pouco ou nenhum mineral útil) envolvidos, elevar as concentrações de diversos metais, como Ni, Cr, Co, As e Pb (IBAMA, 2015; COSTA, 2001). Ainda que estudos e laudos tragam que a presença dos metais não esteja diretamente relacionada com a lama de rejeitos da barragem rompida, deve-se considerar que a força da lama possivelmente revolveu tais substâncias dos sedimentos do fundo dos cursos d'água envolvidos, colocando-os em suspensão e tornando estes metais biodisponíveis na coluna d'água ou na própria lama percorrida por todo o trajeto (IBAMA, 2015).

## **1.6 ICP-OES e ICP-MS**

ICP é um tipo de fonte de plasma formada a partir de correntes elétricas que são causadas por indução eletromagnética em um gás rarefeito, como o argônio. As amostras são normalmente preparadas na fase aquosa utilizando passos que envolvem extração e purificação e são então introduzidas no plasma do instrumento através de uma câmara de nebulização e de pulverização (SAH e BROWN, 1997); (KMIECIK e PODGÓRNI 2009, KMIECIK 2011).

O ICP-OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) é um tipo de ICP que detecta radiação eletromagnética emitida a partir de átomos energizados e íons produzidos pela fonte de plasma em que o comprimento de onda da radiação emitida é característico de um elemento (SAH e BROWN 1997). O acoplamento do ICP com um detector espectral de massa ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente) permite a determinação do metal com a medição simultânea da concentração do metal e sua abundância isotópica levando a limites de detecção mais baixos e maior sensibilidade (SAH e Brown 1997; FARHAT et al., 2013). Em vez de monitorizar as emissões específicas de comprimento de onda dos íons energizados como no ICP-OES, o método ICP-MS mede os íons com base na sua relação massa-carga ( $m / z$ ) (KMIECIK et al, 2016).

## 1.7 Toxicidade dos metais avaliados

### 1.7.1 Metais analisados somente para a água do rio:

#### 1.7.1.1 Alumínio (Al)

Apesar de ser um dos elementos mais abundantes, o terceiro elemento depois do oxigênio e sílica no meio ambiente, configurando 8,8% na crosta terrestre, o Al está presente em reduzidas quantidades nos seres vivos (ROSALINO, 2011). O Al e seus sais são amplamente usados pela indústria no tratamento da água, como aditivo alimentar, na fabricação de latas, telhas, papel alumínio e na indústria farmacêutica (CETESB, 2014).

Ocorre naturalmente no ambiente como silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado com outros elementos, como sódio e flúor, e como complexos com matéria orgânica. O alumínio é liberado ao ambiente principalmente por processos naturais, porém vários fatores influenciam sua mobilidade e subsequente transporte no ambiente. O metal entra na atmosfera como material particulado oriundo de erosão natural do solo, mineração ou atividade agrícola, gases vulcânicos e combustão de carvão. Os níveis do metal na água potável variam conforme as concentrações encontradas na fonte de água e se coagulantes a base de alumínio foram usados no tratamento da água. As principais vias de exposição humana ao alumínio (Al) são: oral e inalatória. Existe pouca indicação de que o alumínio é tóxico por via oral na exposição por curto prazo, apesar de sua ampla ocorrência em alimentos, água potável e muitas fórmulas antiácidas (CETESB, 2012).

O Al pode alterar as estruturas celulares, as enzimas e ainda substituir metais cofatores de atividades enzimáticas, forma radicais livres e por efeito cumulativo leva a processos degenerativos (DEVECCHI et al, 2006); tem sido encontrado um índice elevado desse metal em pacientes portadores do mal de Alzheimer (PASCALICCHIO, 2002), em regiões como no cérebro, músculos e ossos (CETESB, 2014; DANTAS et al., 2007). Ainda há evidências de que este metal provoque seborreia com queda de cabelo, irritabilidade, desloca o cálcio e magnésio dos ossos, levando a uma osteoporose, dentre outros (DEVECCHI et al, 2006).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica a produção de alumínio no Grupo 1 (cancerígena para o ser humano), como redução eletrolítica



da alumina para Al e processos de fundição de Al em lingotes (bloco fundido), devido aos casos de câncer de pulmão e bexiga entre trabalhadores envolvidos nestes processos.

#### 1.7.1.2 Antimônio (Sb)

O antimônio é um metaloide (elemento químico que não tem as propriedades de metal, mas a ele se assemelha) encontrado na crosta terrestre, que ocorre em diversos minerais. Os compostos de antimônio, principalmente trióxido de antimônio, são usados como retardante de chama para têxteis, plásticos, adesivos, tintas, papel e borracha. Também são usados em explosivos, pigmentos e vidro rubi. O antimônio forma ligas com outros metais, que são utilizadas em chapas de solda, tubulações, rolamentos e armas (CETESB, 2012).

O antimônio é encontrado em baixas concentrações no ambiente e a sua emissão ocorre principalmente por atividade antropogênica. A emissão natural ocorre por erupção vulcânica e incêndios florestais, e a antropogênica durante a queima de carvão em usinas de energia elétrica, incineração de resíduos, refino e fundição de minérios contendo Sb. A maior parte acumula-se no solo ligando-se fortemente a partículas contendo ferro, manganês ou alumínio (CETESB, 2012).

O metal pode ser transportado em rios e córregos por intemperismo do solo, uma vez que é um constituinte natural do solo, e por fontes antropogênicas. O Sb tem baixa ocorrência em ambientes aquáticos, e as formas e processos químicos e bioquímicos que ocorrem nesses ambientes não são bem compreendidos. O antimônio pode ser reduzido e metilado por microrganismos de sedimentos anaeróbios, liberando compostos voláteis de antimônio metilado para a água. A principal fonte de antimônio na água potável parece ser a dissolução do metal em encanamentos e acessórios. A forma do antimônio na água potável é o fator determinante da sua toxicidade e, aparentemente, o antimônio lixiviado de materiais contendo o metal está na forma de antimônio(V) oxo-ânion, que é menos tóxico (CETESB, 2012).

Possivelmente agem se ligando a grupos sulfidríla, promovendo um estresse oxidativo aumentado, além de inativar enzimas fundamentais ao metabolismo. Também é corrosivo para as membranas do TGI e irritante, quando em gás

(OLSON, 2013). A intoxicação aguda por Sb está associada a náuseas e vômitos, gastrite hemorrágica e diarreia, correndo o risco de ocorrer hepatite e insuficiência renal. Sobrevivendo à gastroenterite, a morte é rara. Em uma intoxicação por exposição crônica, a mais frequente, pode surgir dores de cabeça, anorexia, pneumoconiose e sintomas de enfisema (antimoniose), úlceras pépticas e dermatites (NORDBERG et al., 2007; OLSON, 2013).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o trióxido de antimônio no Grupo 2B - possivelmente carcinogênico para o ser humano, e o trissulfeto de antimônio no Grupo 3 – não classificável quanto à carcinogenicidade para o ser humano. A categoria 3 geralmente é usada para agentes para os quais a evidência de carcinogenicidade é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para animais.

#### 1.7.1.3 Urânio (U)

O urânio (U) é um elemento radioativo encontrado principalmente na forma de minérios, como a uraninita. Possui 3 isótopos, com características químicas similares,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ . Amplamente distribuído, está presente, em baixas concentrações, no solo, nas rochas eruptivas e sedimentares, no ar, na água superficial e subterrânea, nas plantas e animais. A exposição ao urânio tem aumentado bastante devido a atividades humanas, por minas de urânio e utilização de produtos químicos e radioativos contendo o elemento. (ATSDR, 2013).

Basicamente todo o urânio absorvido é eliminado pela urina ou armazenado nos ossos. A absorção pode ser maciça ou lenta. Na primeira, o mecanismo de toxicidade deve-se às características químicas do U, especialmente sobre os rins; na segunda, às radioativas, como a radiotoxicidade pulmonar, quando inalado (PASSARELLI, 1977; ATSDR, 2013).

A radioatividade do U natural é bastante baixa, normalmente não causando riscos. Contudo, quando o organismo é exposto e ocorrem alguns efeitos, resumidamente, tem-se a irritação respiratória e a nefrotoxicidade, com função reabsortiva tubular renal reduzida e até albuminúria, como os relevantes. Sugere-se, também, que possa aumentar a chance de desenvolver cânceres, mas ainda não é

algo elucidado, justamente pela radiação ser baixa, sobressaindo sempre à toxicidade química (ATSDR, 2013).

### 1.7.2 Metais analisados para água e sedimentos do rio

#### 1.7.2.1 Arsênio (As)

O arsênio é liberado ao ambiente por fontes naturais (poeiras e vulcões) e antropogênicas, como mineração de metais não ferrosos e fundição, aplicação de agrotóxicos, combustão de carvão e madeira e incineração de lixo. O transporte e distribuição do arsênio na água dependem da sua forma química e de interações com outros materiais presentes no meio. O arsênio é insolúvel em água, mas muitos compostos de arsênio são solúveis e podem contaminar a água subterrânea. O arsênio é introduzido na água por dissolução de rochas e minérios, efluentes industriais, incluindo resíduos de mineração, e via deposição atmosférica. O arsênio presente no solo forma complexos insolúveis com óxidos de ferro, alumínio e magnésio e, nesta forma, o metal apresenta pouca mobilidade. No entanto, o arsênio pode ser liberado da fase sólida sob condições redutoras, resultando em formas de arsênio com mobilidade, as quais podem lixiviar para a água subterrânea ou escoar para águas superficiais (CETESB, 2012).

Grande parte do arsênio irá adsorver-se ao material particulado e sedimentos. O arsênio liberado por processos de combustão geralmente ocorre como óxidos altamente solúveis. Essas partículas são dispersas pelo vento e retornam a terra por deposição seca e úmida (CETESB, 2012).

O arsênio não é um elemento essencial ao ser humano (CETESB, 2012). É um dos componentes da crosta terrestre e, na sua forma inorgânica, é altamente tóxico. A exposição aguda do arsênio caracteriza-se por sintomas imediatos, que incluem vômitos, dor abdominal e diarreia. Estes são seguidos por dormência e formigamento das extremidades, câibras musculares e a morte em casos extremos (WHO, 2010). A exposição prolongada ao arsênico inorgânico, principalmente através de consumo de água contaminada (tanto no preparo de alimentos, quanto na ingestão da água) e utilização de alimentos irrigados com água rica em arsênio, pode levar a intoxicação crônica por arsênio, manifestando-se como efeitos mais

características lesões de pele e câncer de pele (WHO, 2010), inclui-se fadiga, gastroenterite, leucopenia, anemia, neuropatia periférica, lesões hepáticas, insuficiência vascular periférica e queda de cabelo (OLSON, 2013; ATSDR, 2005).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o arsênio e compostos de arsênio inorgânico como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1). O ácido dimetilarsínico e o ácido monometilarsônico são classificados como possíveis carcinógenos humanos (Grupo 2B). A arsenobetaina e outros compostos de arsênio orgânico não metabolizados no ser humano não são classificados quanto à carcinogenicidade para o ser humano (Grupo 3).

#### 1.7.2.2 Bário (Ba)

O bário ocorre na natureza somente na forma combinada e as principais são a barita (sulfato de bário natural) e a witherita (carbonato de bário natural). Também é encontrado em quantidades traço em rochas ígneas (originadas em altas temperaturas a partir da solidificação do magma) e sedimentares. A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico que, juntamente com seus compostos, são usados na fabricação de diversos produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha. O sulfato de bário é usado na clínica médica como contraste em radiografias. (CETESB, 2012).

O bário ocorre naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas. Emissões antropogênicas de bário podem ocorrer a partir da mineração, refino e tratamento de minérios de bário e da fabricação de produtos de bário. A queima de combustíveis fósseis também pode liberar o metal. Emissões na água podem ocorrer durante a purificação do minério barita e o subsequente descarte dos efluentes (CETESB, 2012).

O bário não é um elemento essencial ao ser humano. A toxicidade do metal é produzida pelo cátion livre e os compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário. A principal via de exposição da população geral é a ingestão de água e alimentos (CETESB, 2012).

O principal mecanismo de toxicidade sistêmica do Ba é caracterizado por hipopotassemia profunda, por ser um bloqueador competitivo dos canais deste metal, não permitindo que saia da célula. Também pode agir nos músculos esqueléticos e na transmissão neuromuscular. Além disso, favorece a secreção de ácido e histamina e o peristaltismo, no TGI, e se armazena de forma irreversível nos ossos (OLSON, 2013).

A ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento (CETESB, 2012).

Quanto ao potencial cancerígeno do bário após exposição oral, até o momento não se encontrou aumento significativo na incidência de tumor. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o bário como agente provavelmente não carcinogênico (grupo 4).

#### 1.7.2.3 Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. As fontes naturais de cádmio na atmosfera são a atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas “inadvertidas” onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (CETESB, 2012).

Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água, já as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade. A água potável pode ser contaminada por

cádmio devido à presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. O cádmio adsorvido a argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. O pH é fator determinante para a disponibilidade do metal em solos e sedimentos; quanto maior a acidez maior a disponibilidade. O Cd se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Concentrações elevadas, de 2 a 30 mg/kg de cádmio por peso úmido, são encontradas em moluscos e crustáceos (CETESB, 2012).

Em pessoas saudáveis, 3-7% do cádmio ingerido é absorvido. Já em pessoas com deficiência de ferro, podem absorver de 15-20%, tornando anêmicos uma população de maior risco. Em uma dose de 3mg, quando ingerido, o cádmio não causa nenhum efeito agudo ao ser humano, porém, a ingestão de 350 a 3500mg de cádmio pode ser letal (KRAJNC et al., 1987) (WHO, 2011). Segundo a OMS (2011), a exposição crônica ao cádmio afeta principalmente os rins (local de armazenamento preferencial desse metal) e, afirma que uma ingestão diária de 100mg de cádmio já poderia causar problemas renais (JECFA, 1989). O consumo por idosos de 140 a 255µg de cádmio pode estar associado à perda de proteínas pela urina (proteinúria). Outras consequências da intoxicação crônica por cádmio são: perda de glicose e fosfato pela urina, pedra nos rins e osteomalácia (enfraquecimento dos ossos) (WHO, 2011).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1), com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória.

#### 1.7.2.4 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal cinza-azulado encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. O sulfeto de chumbo (galena) é a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial. O Pb pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está

presente em várias ligas. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha. Os sais de chumbo formam a base de tintas e pigmentos. Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (CETESB, 2012).

Segundo a OMS (2011), a intoxicação aguda por chumbo ocorre quando os níveis do metal no sangue chegam a 100-120 µg/dL em adultos e 80-100 µg/dL em crianças, causando apatia, agitação, irritabilidade, falta de atenção, dores de cabeça, tremores musculares, cólicas abdominais, danos nos rins, alucinações, perda de memória e encefalopatia. Ainda segundo a OMS (2011), os sinais de intoxicação crônica por chumbo são: cansaço, insônia, irritabilidade, dores de cabeça, dor nas articulações e sintomas gastrointestinais, os quais podem aparecer em adultos com níveis de chumbo no sangue de 50-80 µg/dL. Além disso, o chumbo pode também causar anemia, por inibir a síntese do grupamento heme (presente na hemoglobina) e por acelerar a destruição de hemácias (WHO, 2011).

Uma pequena quantidade desse metal é transportada para as águas subterrâneas ou mesmo superficial. A maior parte do Pb fica retida no solo. Esse processo ocorre tendo em vista vários fatores como o pH, a composição mineral, quantidade e tipo de matéria orgânica, dentre outros encontrados no solo, que dificultam a travessia (PAOLIELLO; CHASIN, 2001).

O chumbo (Pb) é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas. O Pb pode estar presente na água de torneira como resultado de sua dissolução a partir de fontes naturais, principalmente por tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo. A quantidade de Pb dissolvido a partir de encanamentos depende dos vários fatores, como presença de cloro e oxigênio dissolvido, pH, temperatura, dureza da água e tempo de permanência da água na tubulação. (CETESB, 2012).

No organismo humano, a absorção do Pb é influenciada por alguns aspectos como a rota de exposição, forma química, tamanho da partícula, assim como pela solubilidade dos compostos desse metal e variações individuais fisiológicas e

patológicas (MOREIRA & MOREIRA, 2004b). Em adultos, os efeitos da exposição podem influenciar as funções do sistema nervoso central e também o aumento da pressão sanguínea, o que se torna um fator de risco para pessoas cardiopatas (JAKUBOWSKI, 2011).

As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são: oral e inalatória. Mais de 80% do chumbo que ingressa diariamente no organismo é oriundo da ingestão de alimentos, sujeiras e poeiras contendo o metal. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos. Desde a década de 1980 os estudos têm relacionado concentrações menores que 10 µg/dL de Pb no sangue de crianças entre 1 e 5 anos com diminuição cognitiva e no QI, com efeitos evidentes em concentrações ao redor de 2 µg/dL. Outros estudos associam a exposição ao chumbo com agressão e delinquência (CETESB, 2012).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O chumbo é classificado no Grupo 2B – possível cancerígeno e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 - não classificáveis quanto à oncogenicidade.

#### 1.7.2.5 Crômio (Cr)

O crômio (Cr) é um metal amplamente distribuído na crosta terrestre, possuindo diversos estados de oxidação, sendo o Cr (III) e o Cr (VI) os mais relevantes, mais estáveis. É encontrado nas rochas, solo, bastante ligado a outros elementos, por não ser encontrado na forma livre, e com o ferro e o chumbo, formando os minerais cromita e crocoíta. O Cr (III) é quem predomina no solo, a presença do Cr (VI) neste local é resultado de atividades humanas; ambos podem estar presentes também em águas - a proporção varia-, e no ar, como aerossóis (WHO, 2003).

Em uma exposição oral, pouco crômio é absorvido. Após isso, distribui-se pelo organismo conforme o estado de oxidação, sendo que o Cr (VI) ultrapassa melhor as membranas celulares. Na célula, o Cr (VI) é reduzido a Cr (III), ligando-se



a macromoléculas, e formando radicais livres. Podem se armazenar no fígado, rins, pulmões e gânglios linfáticos. O Cr (VI) também é absorvido melhor pela pele (WHO, 2003; ATSDR, 2000). O Cr (III) em pequenas dosagens tem demonstrado importância na saúde, especialmente no metabolismo energético, agindo na diminuição da glicemia e intolerância à glicose, por mecanismo ainda não comprovado, possivelmente facilitando a ligação da insulina aos seus receptores celulares. A deficiência severa pode causar hipercolesterolemia e disfunção da fertilidade (ATSDR, 2000). Em condições normais, as concentrações de Cr em água doce são baixas. Na forma trivalente, o Cr é essencial ao metabolismo humano, porém, na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno (CETESB, 2014).

A ingestão de 1-5g de crômio resulta em efeitos agudos graves, como distúrbios gastrointestinais, aumenta probabilidade da ocorrência de episódios hemorrágicos e convulsões, chegando a óbito por choque cardiovascular (OMS, 2003). Com relação à intoxicação crônica por crômio, a toxicidade deste metal varia de acordo a forma química (trivalente ou hexavalente) do metal que os indivíduos são expostos. Com isso, devido à escassez de métodos para quantificar a espécie química exata de crômio, estipulou-se o valor de até 0,05mg/L de crômio na água para que não ocorram malefícios para o organismo (WHO, 2003).

O crômio metálico e os compostos de crômio (III) são classificados pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) no Grupo 3: não classificável quanto a carcinogenicidade. Os compostos de crômio (VI) são classificados pela mesma agência como cancerígenos para o ser humano.

#### 1.7.2.6 Níquel (Ni)

Forma compostos inorgânicos solúveis, como os hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e insolúveis, como os óxidos e sulfetos. Também pode formar carbonila de níquel, um composto orgânico volátil e incolor. O níquel possui diferentes estados de oxidação e o mais frequente é o  $\text{Ni}^{2+}$ , que tem a capacidade de formar vários complexos (CETESB, 2012).

O níquel está presente no solo, água, ar e biosfera em concentrações traços. Os solos agrícolas podem conter entre 3 e 1000 mg/kg. Os níveis naturais do metal encontrados na água doce variam de 2 a 10  $\mu\text{g/L}$  e de 0,2 a 0,7  $\mu\text{g/L}$  na água do

mar. Níveis atmosféricos do metal em áreas remotas variam entre menos de 0,1 e 3 ng/m<sup>3</sup>. O níquel emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos. O transporte e distribuição do níquel particulado entre os diferentes compartimentos é fortemente influenciado pelo tamanho da partícula e condições meteorológicas. Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas com material orgânico; nos lagos, a forma iônica é predominante, associada com material orgânico. O metal pode ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota. O níquel não é acumulado por organismos aquáticos em quantidades significativas (CETESB, 2012).

As atividades mais comuns que acarretam exposição ocupacional ao níquel são a mineração, a moagem e a fundição dos minérios, a partir de sulfetos e óxidos, e a utilização de produtos primários de níquel, tanto na produção de aço inoxidável e de ligas quanto em fundições (CETESB, 2012).

A intoxicação pode manifestar alergia, causar dermatites, irritação e hipersensibilidade, incluindo de contato (comum em uso de joalherias), inflamação pulmonar, necrose hepática; parada cardíaca; alterações gastrointestinais; problemas endócrinos e nas gônadas, afetando a reprodução; é considerado carcinogênico, especialmente por levar ao surgimento de carcinomas nasal e pulmonar (ATSDR, 2005). Logo, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico e ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1).

#### 1.7.2.7 Prata (Ag)

A prata ocorre naturalmente principalmente sob a forma de seus óxidos muito insolúveis e imóveis, sulfetos e alguns sais. Ocorre ocasionalmente em águas subterrâneas, águas superficiais e água potável em concentrações de 5 µg /L. Em água potável tratados com prata, os níveis para desinfecção podem ser acima de 50µg/L. Recentes estimativas da ingestão diária estão em cerca de 7µg por pessoa. Porém não há dados adequados com os quais se possam derivar um valor orientador baseado na saúde para a prata na água potável (WHO, 2003).

Apenas uma pequena porcentagem de prata é absorvida, sendo encontradas taxas de retenção em humanos e animais de laboratório entre 0 e 10%. O único sinal óbvio de sobrecarga de prata é argyria, uma condição em que a pele e os cabelos são fortemente descoloridos por prata nos tecidos. Uma NOAEL oral para argyria em seres humanos para uma ingestão total de 10 g de prata durante a vida foi estimado com base em relatos de casos humanos e experimentos com animais a longo prazo (WHO, 2003).

Os baixos níveis de prata na água potável, geralmente abaixo de  $5\mu\text{g} / \text{L}$ , não são relevantes para a saúde (WHO, 2003).

## **2 Justificativa**

Com atenção ao maior desastre ambiental e sem precedente ocorrido no Brasil com o rompimento da barragem do Fundão, pertencente à empresa Samarco, no dia 05 de novembro de 2015 em Bento Rodrigues, distrito de Mariana – MG, que despejou sobre Bento Rodrigues e o rio Gualaxo do Norte (o qual desemboca no rio Doce) toneladas de lama de rejeito de mineração, surgiu a necessidade da análise de metais potencialmente tóxicos totais e dissolvidos na água do rio Gualaxo do Norte, rio do Carmo e do rio Doce, uma vez que o rio Doce é classificado como Classe II pela CONAMA 357/2005 devido à sua utilização para captação de água tratável para consumo humano.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Geral**

Avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos na água e sedimento da Bacia Hidrográfica do rio Doce.

#### **3.2 Específicos**

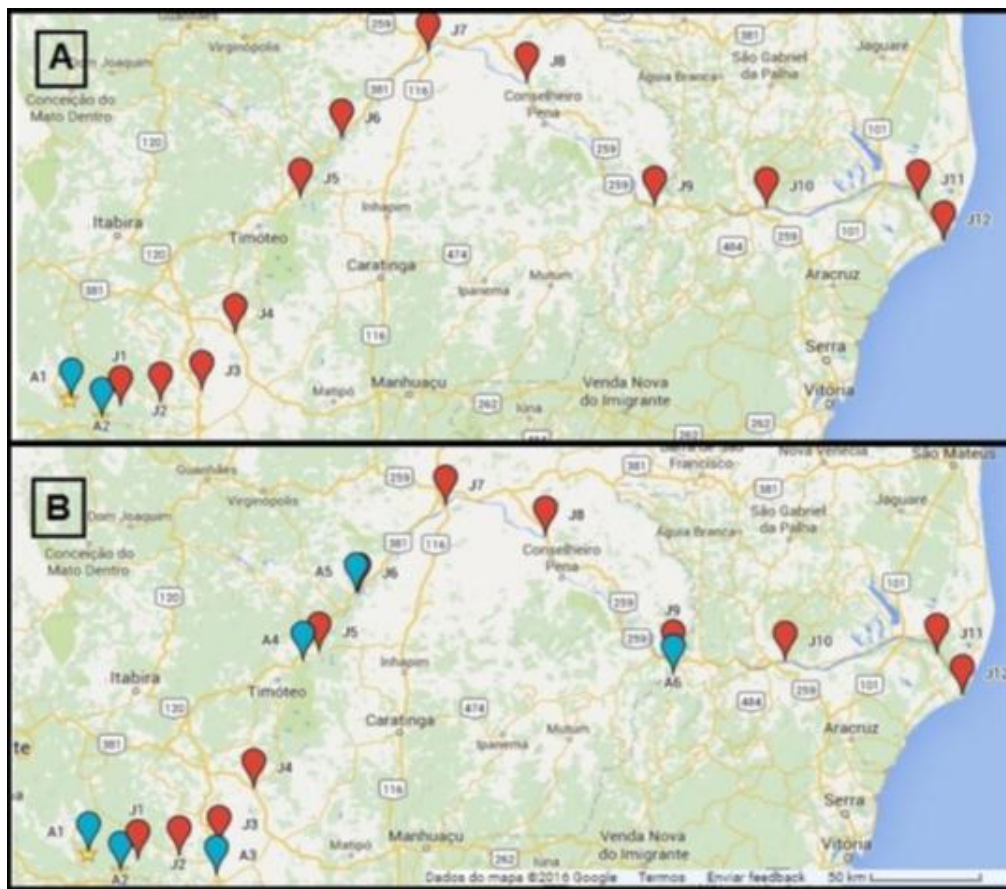
- Monitorar, periodicamente e à luz da resolução CONAMA 357/2005 e da Portaria 2914/2011, os níveis de: alumínio (Al) total e dissolvido, antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), crômio (Cr), níquel (Ni), prata (Ag) e Urânio (U) totais na água do Rio Doce, Rio Gualaxo do Norte e Rio do Carmo antes e depois do rompimento da barragem do Fundão/ Mariana – MG, estabelecendo pontos, respectivamente, à montante e à jusante do ocorrido, sendo utilizada a técnica de ICP – OES para obtenção das concentrações dos metais.

- Monitorar, periodicamente e à luz do guia Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), os níveis de: arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), crômio (Cr), níquel (Ni) e prata (Ag) totais no sedimento do Rio Doce, Rio Gualaxo do Norte e Rio do Carmo antes e depois do rompimento da barragem do Fundão/ Mariana – MG, estabelecendo pontos, respectivamente, à montante e à jusante do ocorrido, sendo utilizada a técnica de ICP – MS para obtenção das concentrações dos metais.

## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Esquematisação das coletas de água e sedimento

Os pontos de coleta fixados à montante da barragem e os afluentes ao longo do Rio Doce não contaminados pelos rejeitos, foram nomeados com a letra “A” e os pontos à jusante do incidente indicados com a letra “J” (Figura 2 e Tabela 1).



**Figura 2** - (A) Mapa dos pontos coletados na primeira expedição. (B) Mapa dos pontos coletados na segunda expedição

FONTE: SANTOS, V.S et al, 2016.

Foi feita uma coleta de água e sedimento um mês após o rompimento das barragens correspondente à primeira semana de dezembro que é imediatamente antes do período de chuvas e outra coleta em abril após o período de chuvas, considerando que no final de janeiro houve outro deslizamento de lama na barragem do Fundão, a qual afetou mais uma vez o Rio Gualaxo do Norte e consequentemente o Rio Doce.

**Tabela 1 – Descrição dos pontos coletados**

<b>Pontos Coletados</b>	<b>Descrição dos pontos</b>
<b>A1</b>	Rio Gualaxo do Norte, próximo a Bento Rodrigues - MG
<b>A2</b>	Rio do Carmo em Monsenhor Horta - MG
<b>J1</b>	Rio Gualaxo do Norte em Paracatu de Baixo - MG
<b>J2</b>	Rio Carmo do após o Rio Gualaxo do Norte em Barra Longa - MG
<b>A3</b>	Rio Piranga em Rosário do Pontal - MG
<b>J3</b>	Rio Doce na cidade de Rio Doce - MG
<b>J4</b>	Rio Doce na BR 262 entre as cidades de Rio Doce e Ipatinga - MG
<b>A4</b>	Rio Piracicaba em Ipatinga - MG
<b>J5</b>	Rio Doce em Ipatinga - MG
<b>A5</b>	Rio Santo Antônio perto de Ipatinga - MG
<b>J6</b>	Rio Doce em Naque – MG
<b>J7</b>	Rio Doce em Governador Valadares - MG
<b>J8</b>	Rio Doce em Galileia – MG
<b>J9</b>	Rio Doce em Baixo Guandu – ES
<b>A6</b>	Rio Guandu entre as cidades do Baixo Guandu e Colatina - ES
<b>J10</b>	Rio Doce em Colatina – ES
<b>J11</b>	Rio Doce em Linhares – ES
<b>J12</b>	Rio Doce em Regência – ES
<b>Nilton rio</b>	Povoado Entre Rios - Sr. Nilton – Rio Doce
<b>Nilton poço</b>	Poço artesiano em Regência – ES
<b>Helena poço</b>	Poço artesiano em Regência – ES

O ponto “Nilton rio” foi adicionado à segunda expedição no intuito de avaliar a qualidade da água do rio Doce em um ponto muito próximo ao poço artesiano utilizado para obtenção de água para consumo humano. Pela proximidade a qualidade da água no rio (água superficial) poderia gerar alguma influência sobre a qualidade da água do poço artesiano (água subterrânea).

Os pontos “Nilton poço” e “Helena poço” correspondem a poços artesianos que são diretamente usados para consumo humano e foram adicionados à segunda expedição a fim de se obter informações sobre a qualidade da água, sendo que a comparação dos resultados para esses dois pontos foi feita com os Critérios de Potabilidade da Água fornecido pelo Ministério da Saúde (MS) em sua Portaria 2914/2011.

## **4.2 Coleta e conservação das amostras para análise de metais na água**

Para cada ponto de coleta amostrou-se cerca de 10L de água. Desta amostragem, 50 mL foi aliquoteado em tubo cônico de 50 mL, que foi preservado com cerca de três gotas de  $\text{HNO}_3$  subdestilado para determinação de metais totais. Uma segunda alíquota do mesmo ponto foi filtrada com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e posteriormente acidificada com cerca de três gotas de  $\text{HNO}_3$  para determinação de metais dissolvidos. Vale ressaltar que a temperatura de transporte das amostras foi de 4°C e que a acidificação da água no local de coleta é importante pelo fato de que em pH básico os metais precipitam, inviabilizando a análise. Em seguida, as amostras foram recebidas no laboratório Nanotecnologia verde: ambiente, saúde e sustentabilidade da Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia e armazenadas em temperatura igual a -20 °C.

### **4.2.1 Determinação dos metais na água**

As análises foram realizadas utilizando a técnica de ICP–OES (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial), sendo o equipamento localizado no laboratório Nanotecnologia verde: ambiente, saúde e sustentabilidade da Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia.

Antes da análise das amostras no equipamento era preciso escolher os metais a serem analisados assim como saber a sensibilidade do equipamento para diferentes concentrações. Para isso foram feitas três curvas padrão, cada uma com um padrão diferente da marca “*PerkinElmer*”, sendo dois multielementares e um de mercúrio (Hg), somente, sendo ambos com concentração de 10 mg/mL, os quais foram utilizados para confeccionar os 6 pontos da curva com as seguintes concentrações: 0,02 mg/L; 0,2 mg/L, 0,4 mg/L; 0,6 mg/L, 0,8 mg/L e 1,0 mg/L. Após



a obtenção das três curvas padrão e da interpretação das concentrações de metais que se encaixavam dentro da curva foi possível escolher os metais que obtiveram melhores resultados, os quais consistiram em: alumínio (Al) total e dissolvido, antimônio (Sb) total, arsênio (As) total, bário (Ba) total, cádmio (Cd) total, chumbo (Pb) total, cromo (Cr) total, níquel (Ni) total, prata (Ag) total e urânio (U) total.

Em seguida, as amostras da 1ª e 2ª expedição foram diluídas em 1:10 em que foi utilizado 9 mL de ácido nítrico 2% (HNO<sub>3</sub> 2%) e 1 mL de amostra, e então analisadas no equipamento. Posteriormente foi realizada a leitura das amostras sem diluição uma vez que a maior parte dos metais selecionados não estava sendo detectado pelo equipamento nas amostras diluídas, pois se encontravam em concentrações traço na água.

Argônio com pureza de 99,999% (White Martins – Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Ar comprimido foi utilizado como gás de corte do plasma quando foi utilizada a vista axial. Nitrogênio grau analítico 99,999% (White Martins – Praxair) foi utilizado como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro.

**Tabela 2 – Dados do ICP-OES**

<b>Modelo e Marca do Espectrômetro</b>	<b>PerkinElmer Optima 8000</b>
<b>Potência do Plasma (W)</b>	1400
<b>Vazão do gás do plasma (L/min)</b>	10
<b>Vazão do gás auxiliar (L/min)</b>	0,2
<b>Vazão de nebulização (L/min)</b>	0,7
<b>Purga da óptica (nitrogênio) (mL/min)</b>	5
<b>Injetor</b>	Alumina (2mm d.i.)
<b>Câmara de nebulização</b>	Scott (Ryton®); ciclônica
<b>Processamento do sinal</b>	Área sob o pico
<b>Tempo de integração</b>	Automático
<b>Vazão de introdução da amostra (mL/min)</b>	1,5
<b>Replicatas</b>	2
<b>Linhas espectrais monitoradas</b>	Alumínio (Al), 396,153 nm; antimônio (Sb), 206,836 nm; arsênio (As), 193,696 nm; bário (Ba), 233,527 nm; cádmio (Cd), 228,802 nm; chumbo (Pb), 220,353 nm; cromo (Cr), 267,716 nm; níquel (Ni), 231,604 nm; urânio (U), 385,958 nm e prata (Ag), 328,068 nm.

Os dados obtidos foram plotados em tabelas, as quais geraram gráficos elaborados pelo GraphPad Prism 6.

Os resultados de quantificação de metais nas amostras de água do rio foram confrontados com a legislação vigente CONAMA 357/2005 para água de rio Classe II. Já os resultados de amostras de água usadas diretamente para consumo humano foram confrontados com os Critérios de Potabilidade da água do Ministério da Saúde – Portaria 2914/2011.

#### **4.3 Coleta e conservação das amostras para análise de metais no sedimento**

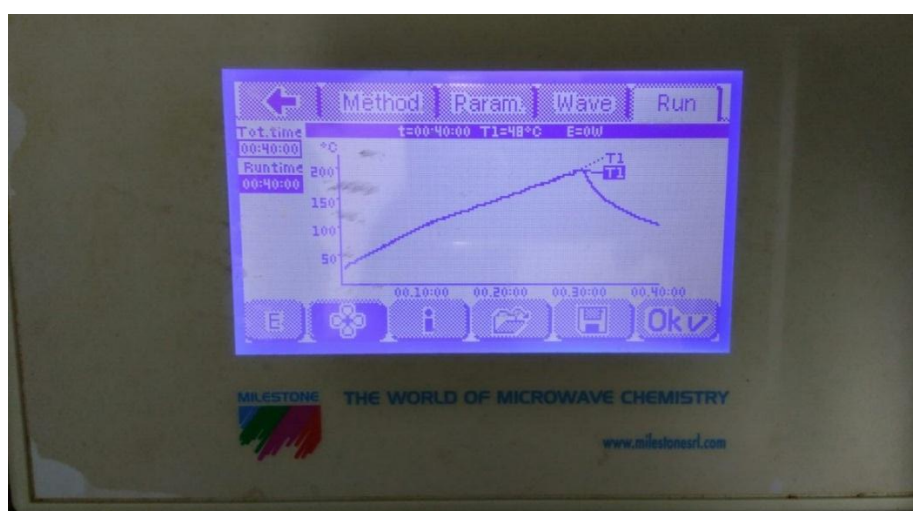
A coleta foi realizada com o auxílio de uma draga de Petersen nos pontos estabelecidos e amostradas em sacos plásticos. As amostras foram recebidas no laboratório Nanotecnologia verde: ambiente, saúde e sustentabilidade da Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia e armazenadas em geladeira até a análise.

##### **4.3.1 Determinação dos metais no sedimento**

Primeiramente, as amostras foram preparadas para liofilização, sendo que uma porção de cada amostra foi colocada em tubos cônicos de 15 mL e 50 mL, os quais foram rotulados e tampados com papel parafilme e, então perfurados com micro agulha, para então serem armazenados no freezer, pois para ocorrer uma boa liofilização era melhor que estivessem congeladas. Posteriormente foi feita a liofilização das amostras para remoção de toda a água adjacente e consequente obtenção da massa seca.

O preparo das amostras e do material de referência do sedimento seguiu por digestão ácida assistida por micro-ondas do laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (USP) campus de Ribeirão Preto (SP), sendo que foram pesados aproximadamente 75 mg em tubos de Teflon® e a massa exata anotada. Em seguida foi adicionado 8 mL de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  puro ao tubo de Teflon®, o qual foi submetido à sistema fechado, com monitoramento de pressão e temperatura. Além das amostras e do material de referência foi colocado um tubo de

Teflon® contendo somente 8 mL de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  puro, o qual consiste no branco das amostras. Vale ressaltar que no micro-ondas cabiam apenas 16 tubos, sendo então necessário realizar quatro rodadas para conseguir digerir todas as amostras, as quais foram pesadas em duplicata, e em cada rodada continha um tubo com material de referência e um com branco das amostras. Após escolha do método a digestão iniciava e possuía duração de 40 minutos sendo 30 minutos para aquecimento e 10 minutos de resfriamento (Figura 3).



**Figura 3** - Curva do tempo *versus* temperatura do micro-ondas indicando bom funcionamento do equipamento

Após os 40 minutos o forno micro-ondas era aberto e deixava-se esfriar até aproximadamente 42 °C com os tubos de teflon ainda em rotação. Logo depois o conteúdo de cada tubo era transferido para um tubo cônico de 50 mL e o volume completado com água ultrapura para o volume de 15 mL.

Em seguida, as análises foram realizadas utilizando a técnica de ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente) sendo o equipamento localizado no laboratório de análises toxicológicas na seção de perícias e análises laboratoriais (SPAL) do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do DF (PCDF). Antes da leitura das amostras foi feita a curva de calibração, a partir do padrão intitulado "*Instrument Calibration Standard 2*" com concentração de 100mg/L, com 6 pontos nas concentrações entre 10 e 60 µg/L, respectivamente, sendo os padrões produzidos na balança intitulada "*Mettler Toledo*" "modelo: XP204, fabricação: 2013, n° de série: B407296745" a qual já fazia os cálculos para

quantidade de diluente ( $\text{HNO}_3$  2%) e padrão que deveriam ser adicionados ao tubo cônico para obtenção da concentração desejada.

As amostras e os materiais de referência foram filtrados em filtro de  $0,22\ \mu\text{m}$  e então diluídos em 1:10, sendo 4,5 mL de água ultrapura para 0,5 mL de amostra ou material de referência. Posteriormente, as amostras e os materiais de referência diluídos e contidos em tubos de plástico pequenos próprios do ICP-MS foram submetidos à leitura no equipamento para obtenção da concentração inicial. Vale ressaltar que os metais quantificados foram: arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), níquel (Ni) e prata (Ag) totais. Os dados da concentração foram comparados com o valor de LD (limite de detecção) obtido diretamente do equipamento através das curvas de calibração de cada metal. Em seguida foram corrigidos considerando a massa de cada amostra, o volume final (15ml) e a diluição (1:10).

Argônio com pureza de 99,999% (White Martins – Praxair) foi utilizado para a geração do plasma no ICP-MS, como gás de nebulização e auxiliar.

**Tabela 3 – Dados do ICP-MS**

<b>Modelo e Marca do Espectrômetro</b>	<b>Nexion 300D PerkinElmer</b>
<b>Potência do Plasma (W)</b>	1600
<b>Vazão do gás do plasma (L/min)</b>	18
<b>Vazão do gás auxiliar (L/min)</b>	1,2
<b>Vazão de nebulização (L/min)</b>	0,9
<b>Injetor</b>	WE023948
<b>Câmara de nebulização</b>	Cyclonic spray
<b>Processamento do sinal</b>	média
<b>Tempo de integração</b>	1 segundo
<b>Vazão de introdução da amostra (mL/min)</b>	0,33
<b>Replicatas</b>	3
<b>Isótopos monitorados</b>	Arsênio ( $^{75}\text{As}$ ); bário ( $^{138}\text{Ba}$ ); cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ); chumbo ( $^{208}\text{Pb}$ ); cromo ( $^{52}\text{Cr}$ ); níquel ( $^{60}\text{Ni}$ ) e prata ( $^{107}\text{Ag}$ ).

Os dados obtidos foram plotados em tabelas, as quais geraram gráficos elaborados pelo GraphPad Prism 6.

Os resultados de quantificação de metais nas amostras de sedimento do rio foram confrontados com os valores guias estabelecidos pelo Canadian Council of

Ministers of the Environment (CCME), o qual estabelece o grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida. Vale ressaltar que a resolução brasileira CONAMA 344/2004 também referência este guia e por isso não foi citada diretamente.

Baseados na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota, o menor limite - TEL (Threshold Effect Level) - representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O maior limite - PEL (Probable Effect Level) representa a concentração acima da qual é frequentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos (FÁVARO, 2004). Logo, a concentração limite utilizada para comparação foi o TEL. Segundo o CONAMA, as substâncias não listadas no CCME, quando necessária a sua investigação, terão seus valores orientadores previamente estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental competente) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores do Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), sempre que se apresentarem mais elevados (CONAMA, 2003).

#### **4.4 Validação dos dados**

A validação dos resultados foi feita exclusivamente para o conjunto de dados dos sedimentos devido a existência de material de referência para esta validação como será descrito a seguir. Em relação a água, os dados não foram validados devido a falta de um material de referência disponível para análise.

Para a validação dos resultados obtidos por ICP-MS, após o cálculo da concentração final foi calculado a média  $\pm$  desvio padrão para as duplicatas das amostras e para a quadruplicata do material de referência. Os valores obtidos estão nos gráficos contidos nos resultados. Foi analisado o material de referência certificado PACS-2 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents, “*fabricante: National Research Council of Canada*”, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6).

## 5 Resultados e discussão

Os resultados apresentados neste item se referem a análises de água e sedimento embasados nas legislações pertinentes. No caso da água, a quantificação de metais nas amostras coletadas no rio foram confrontadas com a resolução CONAMA 357/2005 para água de rio Classe II. Já os resultados de amostras de água usadas diretamente para consumo humano foram confrontados com os Critérios de Potabilidade da água do Ministério da Saúde – Portaria 2914/2011. Em relação aos sedimentos foi usado o guia Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), cujo limite utilizado foi o TEL (Threshold Effect Level).

A tabela 4 apresenta os valores com os limites de detecção (LD) para os metais analisados na água em ICP-OES e no sedimento em ICP-MS. Na água foram analisados 10 tipos de elementos químicos diferentes (alumínio total e dissolvido, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, crômio, níquel, prata e urânio) e para os sedimentos apenas sete elementos (arsênio, bário, cádmio, chumbo, crômio, níquel e prata).

**Tabela 4** – Valores de LD (limite de detecção) para água (mg/L) e sedimento (mg/Kg)

Elemento químico	LD - água	LD - sedimento
Alumínio (Al) dissolvido	0,02	-----
Alumínio total	0,02	-----
Antimônio (Sb) total	0,001	-----
Arsênio (As) total	0,002	0,008
Bário (Ba) total	0,002	0,019
Cádmio (Cd) total	0,0002	0,001
Chumbo (Pb) total	0,01	0,308
Crômio (Cr) total	0,04	0,008
Níquel (Ni) total	0,01	0,017
Prata (Ag) total	0,002	0,081
Urânio (U)	0,01	-----

Ao observar o conjunto (água e sedimento) de todo o material analisado foi constatado que a maior parte dos pontos ficou acima do LD estabelecido na tabela de referência (Tabela 4), e por isso os métodos foram considerados sensíveis para quantificar os metais nas concentrações em que se encontravam nas amostras. O detalhamento das concentrações obtidas para cada metal em cada ponto de coleta será apresentado nos itens 5.1 a 5.10.

Além do LD foi analisado o material de referência para garantir a validade do método. No entanto essa validação foi feita apenas para o sedimento, no qual foi feita a média e o desvio padrão para cada metal do material de referência (Tabela 5).

**Tabela 5** - Análise do Material de Referência Certificado PACS-2 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) em média  $\pm$  desvio padrão comparado com os valores encontrados, em mg/Kg de massa seca.

<b>PACS-2</b>		
<b>Elemento químico</b>	<b>Valor certificado</b>	<b>Valor encontrado</b>
<b>As</b>	26,2 $\pm$ 1,5	21,1 $\pm$ 5,8
<b>Ba</b>	Não tem no certificado	587,3 $\pm$ 163,1
<b>Cd</b>	2,11 $\pm$ 0,15	1,84 $\pm$ 0,53
<b>Pb</b>	183 $\pm$ 8	137,7 $\pm$ 41,5
<b>Cr</b>	90,7 $\pm$ 4,6	60,8 $\pm$ 3,2
<b>Ni</b>	29,5 $\pm$ 2,3	27,6 $\pm$ 10,7
<b>Ag</b>	1,22 $\pm$ 0,14	0,72 $\pm$ 0,26

De acordo com a tabela observou-se que os valores encontrados nas amostras para cada elemento químico ficaram próximos aos valores certificados. Isso indica uma boa exatidão do método, assim como a validação dos dados.

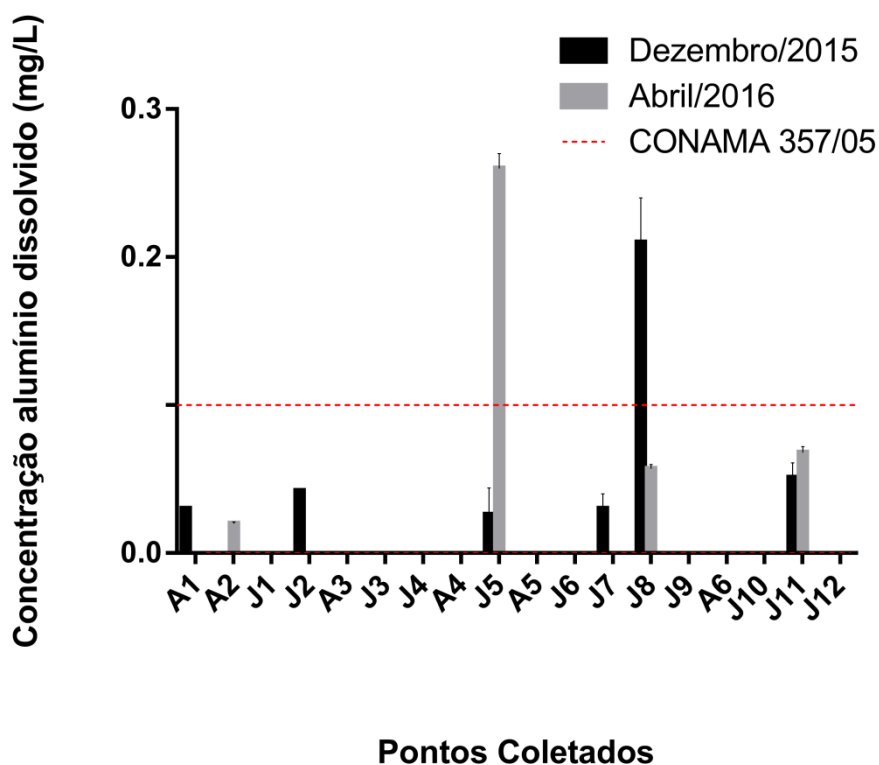
No caso da água não foi feita a comparação com nenhum material de referência específico devido à ocorrência inesperada do desastre em Mariana-MG, e pela indisponibilidade deste material.

## 5.1 Concentração de Alumínio na água

Na análise do alumínio na água é importante verificar a concentração tanto do alumínio dissolvido quanto total devido a diferença de impurezas encontradas em ambos, o que interfere no momento da análise no equipamento.

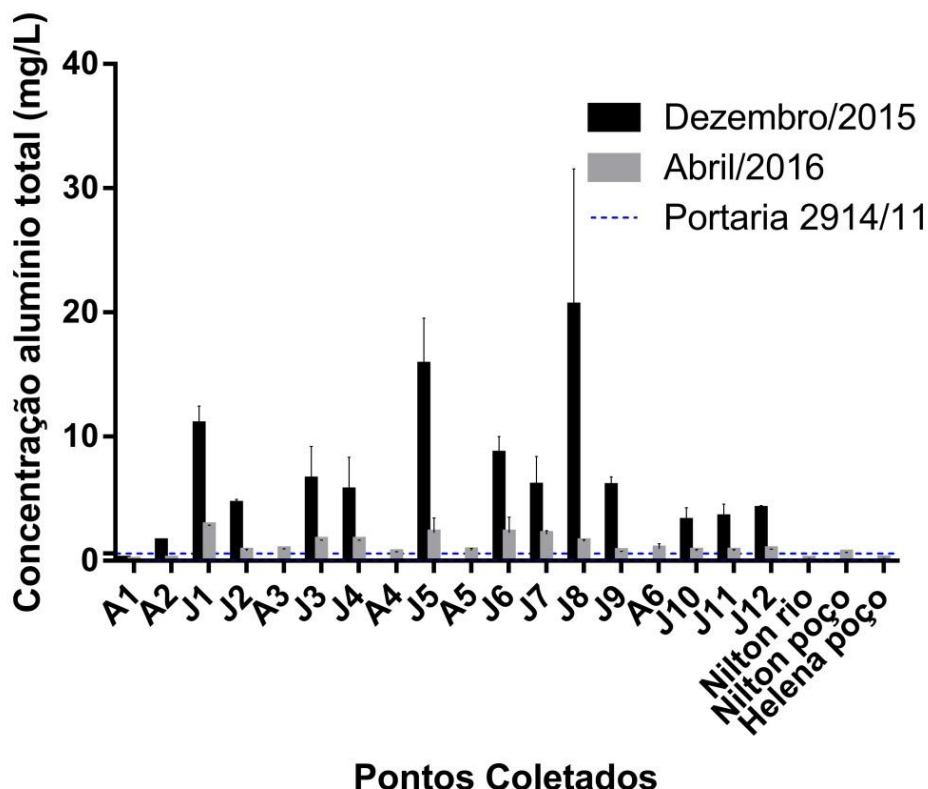
O alumínio (Al) dissolvido, que contém menos impurezas, apresentou maior concentração nos pontos J5 (segunda expedição) e J8 (primeira expedição) cerca de 2X acima do preconizado (Gráfico 1).

**Gráfico 1 – Concentração de alumínio dissolvido**



Já para o alumínio total, avaliado em meio à lama, vale ressaltar que não há legislação comparativa para água de rio. Neste caso, encontrou-se em concentrações extremamente altas em todos os pontos de coleta da primeira expedição, afetados pela lama de rejeito e teve leve diminuição na segunda expedição (Gráfico 2). Este resultado está de acordo com o que diz a Samarco (2016) sobre a caracterização de seu rejeito a qual possui 79,03% de óxido de silício (areia), 19,43% de óxido de ferro e 0,88% de óxido de alumínio, sendo assim justificável a alta concentração deste metal e a provável indicação de que veio do rejeito da mineração.



**Gráfico 2 – Concentração de alumínio total**

No ponto “Nilton poço” (água de poço artesiano) o alumínio total ficou acima do permitido pela Portaria 2914/2011 que regula a qualidade da água para consumo humano, cerca de 3X acima, como observado no gráfico 2 tornando a água imprópria para consumo e podendo causar implicações toxicológicas na ingestão do excesso.

A ingestão de altas doses de alumínio pode causar desde alteração nas estruturas celulares e afetar órgãos como o cérebro, músculos e ossos em portadores do Mal de Alzheimer, bem como outros males como queda de cabelo, osteoporose, etc. Segundo a OMS (2003), em 1988, uma população de cerca de 20 000 indivíduos em Camelford - Inglaterra foi exposta durante pelo menos cinco dias a níveis desconhecidos de Al distribuído para a população a partir de uma instalação de abastecimento de água utilizando sulfato de alumínio para tratamento. Os sintomas que apareceram incluem náuseas, vômitos, diarreia, úlceras na boca, úlceras da pele e erupções cutâneas.

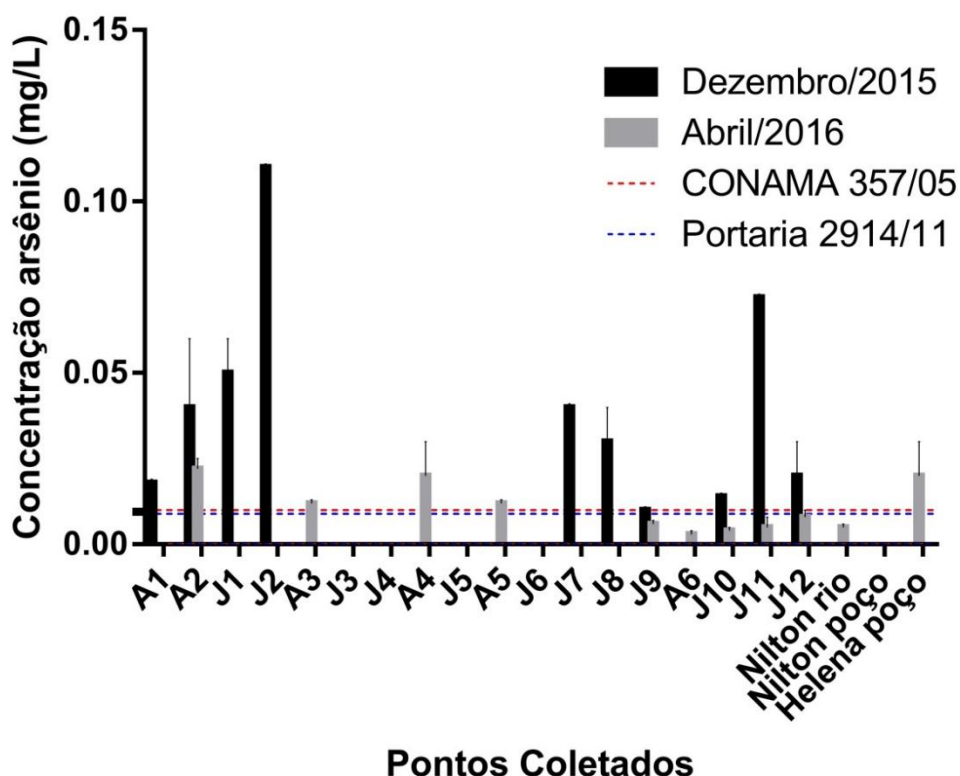
## 5.2 Concentração de Arsênio

### 5.2.1 Água

Arsênio (As) total apresentou concentrações acima do preconizado na primeira expedição nos pontos A1, A2, J1, J2, J7, J8, J10, J11 e J12, variando de 2 a 11X acima do preconizado, já na segunda expedição alguns pontos (A2, A3, A4 e A5) apresentaram-se um pouco acima, porém continuaram em conformidade devido o desvio padrão (Gráfico 3). Assim como no ponto A2, localizado no rio do Carmo e não afetado pelo rejeito, em um estudo realizado pela CPRM - Serviço Geológico do Brasil - em 2015, os valores mais altos para As foram observados no rio do Carmo em estações não afetadas pelo rejeito da barragem, sendo os valores anômalos compatíveis com as características geológicas de áreas do Quadrilátero Ferrífero, como na região entre Ouro Preto e Mariana. Logo, esta é uma hipótese para a concentração elevada encontrada nos pontos à montante do rio.

Possíveis implicações toxicológicas da ingestão do excesso do metal podem ocorrer de forma aguda ou crônica. A exposição aguda pode levar a dormência das extremidades, câibras musculares e até mesmo morte em casos extremos. A exposição prolongada pode acarretar em efeitos mais característicos como lesões de pele e câncer de pele além de fadiga, gastroenterite, leucopenia, anemia, etc.

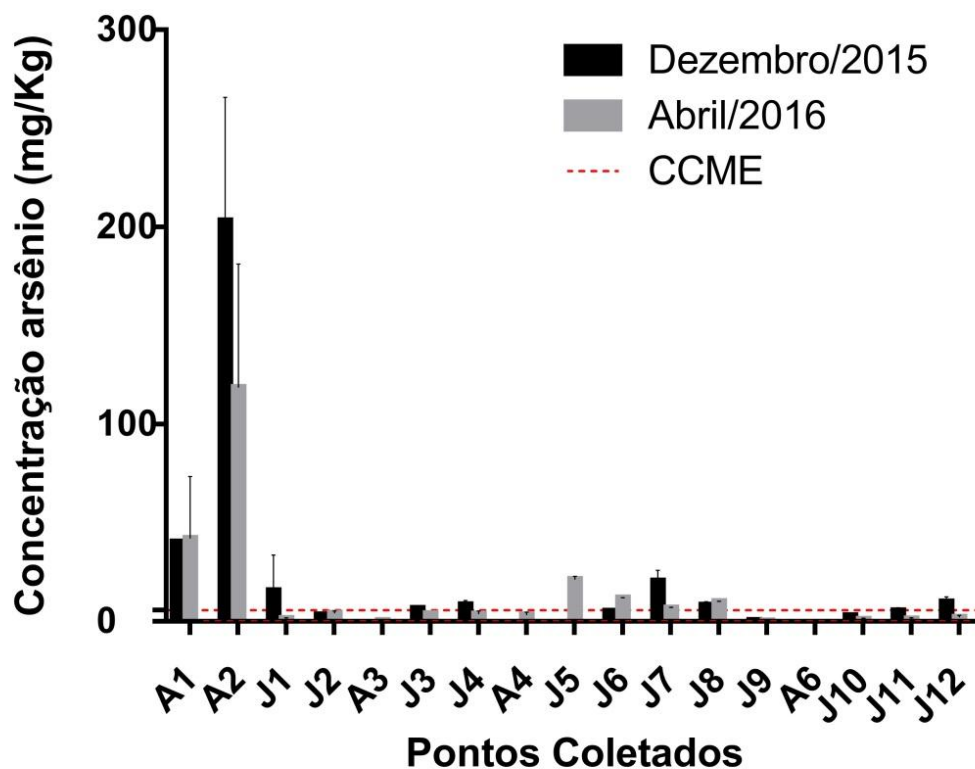
No ponto “Helena poço” o arsênio ficou acima do permitido pela Portaria 2914/2011 de maneira limítrofe, ou seja, no limite permitido (Gráfico 3), não oferecendo risco à saúde, ressalta-se que não é utilizada a resolução CONAMA 357/2005 para este ponto devido a falta de regulação para água de consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água.

**Gráfico 3 – Concentração de arsênio na água**

### 5.2.2 Sedimento

Arsênio (As) apresentou concentrações acima do preconizado na primeira expedição nos pontos A1, A2, J1, J3, J4, J7, J8 e J12, variando de 1 a 36X acima do preconizado, sendo o maior pico encontrado no ponto A2, ou seja, aumentou a concentração em alguns pontos se comparado à análise da água.

Já na segunda expedição os pontos A1, A2, J5, J6, J7 e J8 apresentaram-se acima do preconizado variando de 1 a 20X, sendo o maior pico encontrado no ponto A2, o qual também demonstrou aumento da concentração se comparado aos valores obtidos para a água (Gráfico 4). Logo, este metal, provavelmente faz parte da característica geológica da área devido à alta concentração em pontos à montante.

**Gráfico 4 – Concentração de arsênio no sedimento**

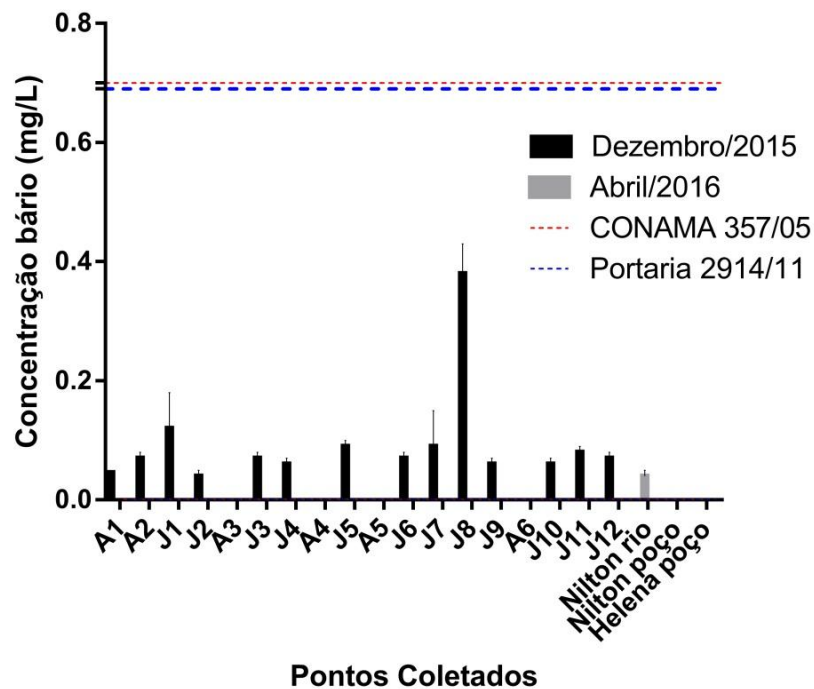
### 5.3 Concentração de Antimônio na água

O antimônio (Sb) analisado somente para água, resultou em concentrações abaixo do limite de detecção do método.

### 5.4 Concentração de Bário

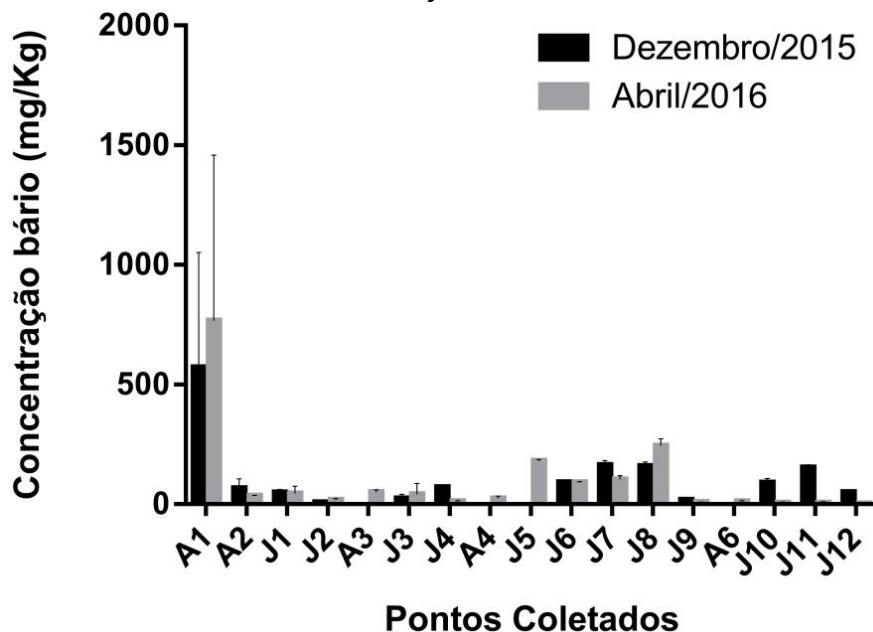
#### 5.4.1 Água

Bário (Ba) apresentou-se em conformidade com a legislação em todos os pontos inclusive nos poços artesianos, apesar do pico no ponto J8 na primeira expedição, pois o mesmo ficou abaixo dos valores de referência legais (CONAMA 357/05 e Portaria 2914/11) não oferecendo assim risco à saúde humana e ao meio ambiente (Gráfico 5).

**Gráfico 5 – Concentração de bário na água**

#### 5.4.2 Sedimento

Mesmo não tendo legislação comparativa o bário apresentou maior concentração nas duas expedições no ponto A1 que estava a montante do incidente, porém tal elevação pode ser explicada por provável contaminação durante o preparo da amostra no ponto A1 ou por fazer parte da constituição natural do solo ou possuir outra fonte de contaminação (Gráfico 6).

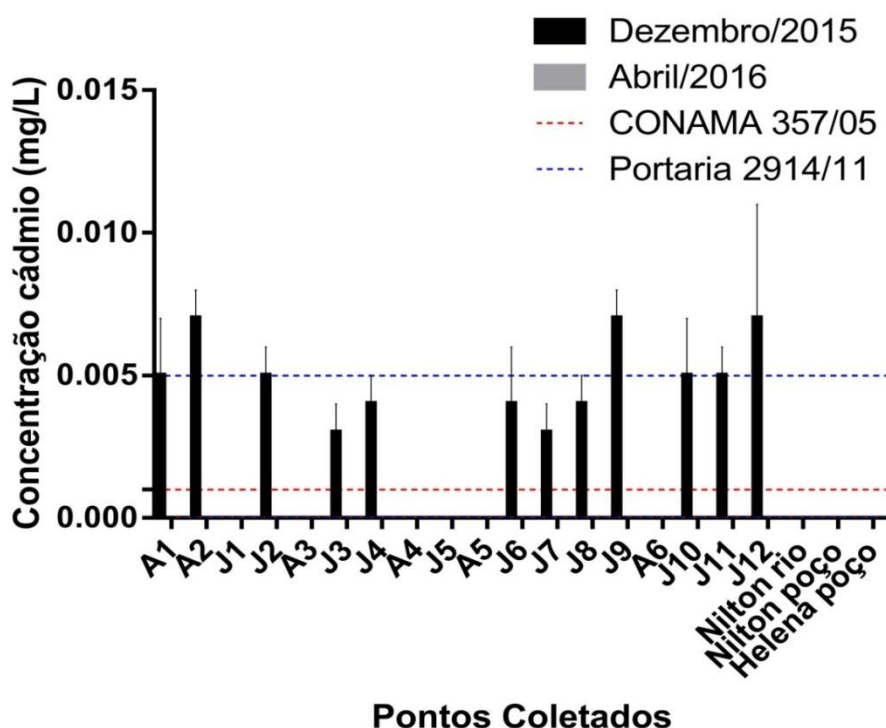
**Gráfico 6 – Concentração de bário no sedimento**

## 5.5 Concentração de Cádmio

### 5.5.1 Água

Cádmio (Cd) apresentou concentrações aumentadas na maior parte dos pontos da primeira expedição, sendo que os valores variaram de 2 a 5X acima do preconizado (Gráfico 7). O resultado obtido está em conformidade com o relatório emitido pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio (2016) que obteve no rio concentrações totais de Cd nos diferentes pontos de coleta cerca de 3X acima do preconizado pela CONAMA 357. Quanto às implicações toxicológicas estas dependerão da dose de cádmio ingerido. O excesso do mineral absorvido pelo organismo humano pode levar ao agravamento da anemia em uma população de maior risco podendo levar até a morte. De acordo com a OMS (2011) a exposição crônica ao cádmio de 100 mg por dia, é afetada principalmente pelos rins. Para isso, seria necessário uma ingestão de 14 a 33 L desta água por dia, dependendo do ponto, para alcançar o nível de exposição crônica, no entanto, o consumo de água por adulto dificilmente atinge 14 L.

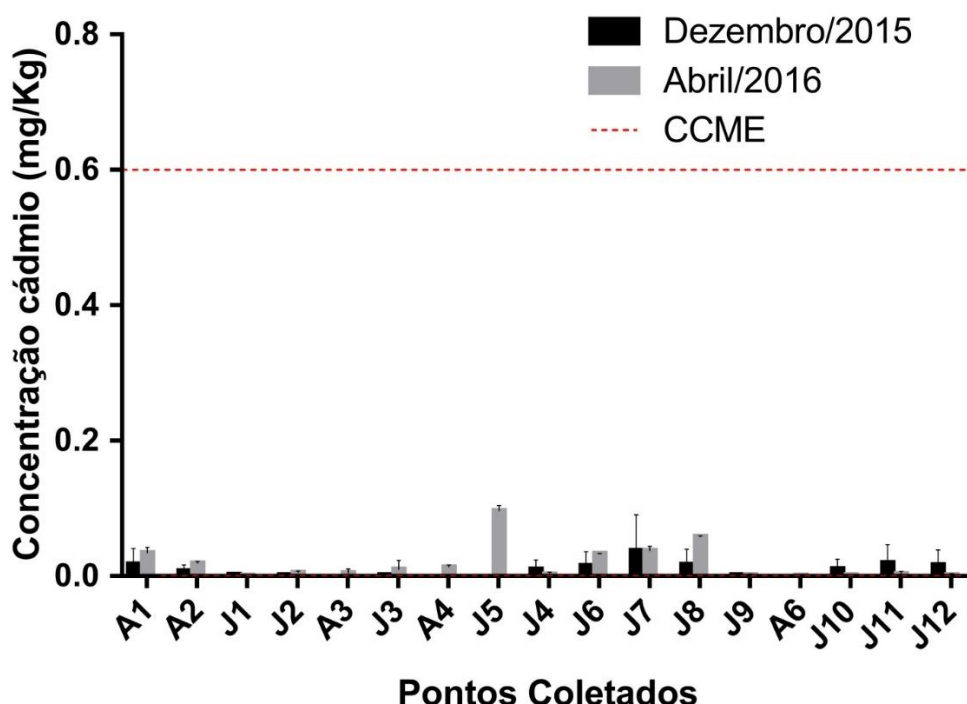
**Gráfico 7 – Concentração de cádmio na água**



### 5.5.2 Sedimento

Cádmio (Cd) apresentou-se em conformidade com a legislação em todos os pontos (Gráfico 8). Entretanto, ao se comparar com os valores para a água, cabe salientar que provavelmente, na primeira expedição o metal foi ressuspensionado no evento da passagem da lama, porém na segunda expedição o metal sedimentou, uma vez que não foi detectado na água e aumentou a concentração no sedimento.

**Gráfico 8 – Concentração de cádmio no sedimento**



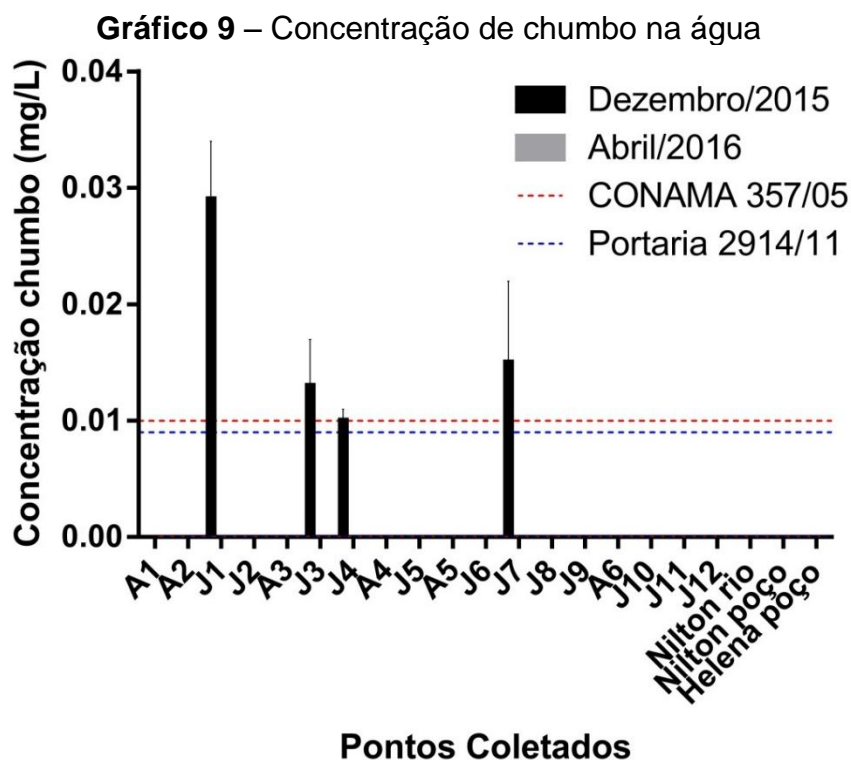
## 5.6 Concentração de Chumbo

### 5.6.1 Água

Chumbo (Pb) resultou em valores limítrofes nos pontos J3 e J4 e maior elevação no ponto J1, na primeira expedição, cerca de 3X acima do preconizado (Gráfico 9). O resultado obtido está em conformidade com o relatório emitido pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio (2016) que obteve no rio concentrações totais de Pb nos diferentes pontos de coleta variando entre 9,27 e 130,40  $\mu\text{g/L}$ , quando o valor de referência, segundo a CONAMA 357, é 10  $\mu\text{g/L}$  ou 0,01 ppm, ou seja, também estava acima do preconizado em alguns

pontos. Tal resultado pode ser devido à ressuspensão deste metal do sedimento para a água e não necessariamente do rejeito da mineração, uma vez que não foi detectado nos pontos seguintes ao longo do rio, assim com também na segunda expedição.

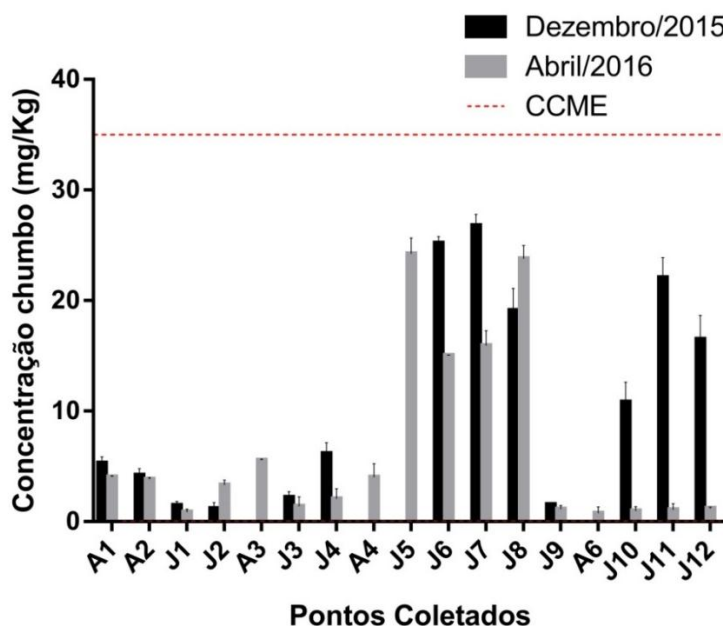
A intoxicação aguda por chumbo ocorre quando os níveis do metal no sangue chegam a 100-120 µg/dL em adultos e 80-100 µg/dL em crianças, causando apatia, agitação, irritabilidade, falta de atenção, dores de cabeça, tremores musculares, cólicas abdominais, dentre outros. Os sinais de intoxicação crônica por chumbo são: cansaço, insônia, irritabilidade, dores de cabeça, dor nas articulações e sintomas gastrointestinais, os quais podem aparecer em adultos com níveis de chumbo no sangue de 50-80 µg/dL.



#### 5.6.2 Sedimento

Chumbo (Pb) apresentou-se em conformidade com a legislação em todos os pontos (Gráfico 10). Porém está muito acima das concentrações obtidas para água nas duas expedições, sendo que foi aumentando ao longo do rio. Tal resultado implica na hipótese de que este já fazia parte da constituição prévia do solo com ressuspensão na 1ª expedição ou teve origem no rejeito da mineração.



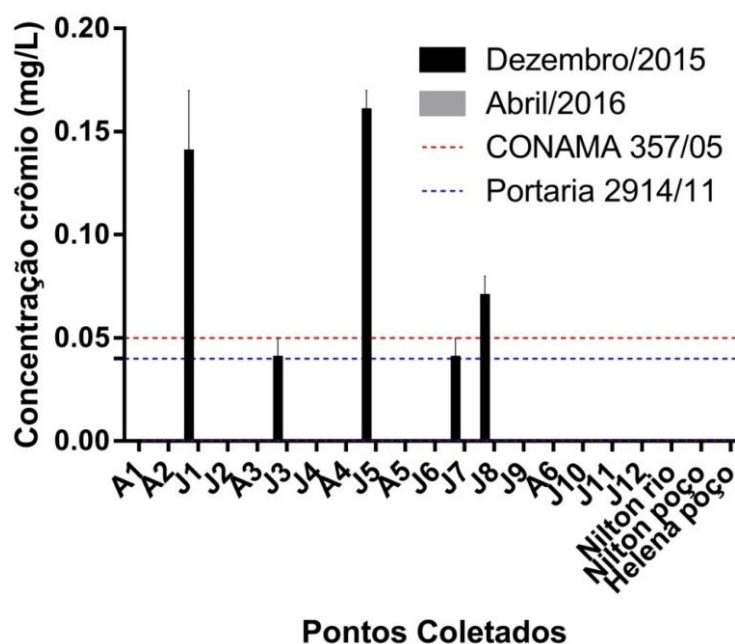
**Gráfico 10 – Concentração de chumbo no sedimento**

## 5.7 Concentração de Crômio

### 5.7.1 Água

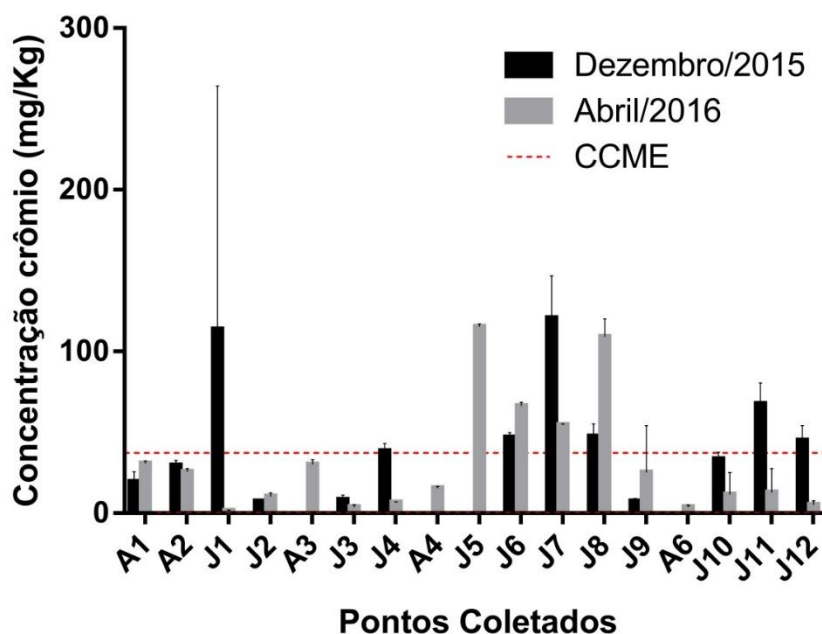
O crômio apresentou elevação somente na primeira expedição sendo que variou entre valores 3X acima do preconizado no ponto J5 à limítrofe no ponto J8, ou seja, houve diminuição (Gráfico 11).

Dentre as possíveis implicações toxicológicas da ingestão desse mineral estão efeitos agudos graves, como distúrbios gastrointestinais e aumento da probabilidade de episódios hemorrágicos e convulsões, chegando a óbito por choque cardiovascular. Com relação à intoxicação crônica por crômio, a toxicidade deste metal varia de acordo com a forma química (trivalente ou hexavalente) do metal que os indivíduos são expostos. Segundo a OMS (2003) sabe-se que a ingestão de 1-5 g de crômio resulta em efeitos agudos graves, então, seria necessário um consumo de pelo menos 7142 L de água, dependendo do ponto, para atingir o nível de exposição aguda, o que é considerado improvável.

**Gráfico 11 – Concentração de cromo na água**

#### 5.7.2 Sedimento

O cromo apresentou concentrações altas na primeira expedição nos pontos J1, J4, J6, J7, J8, J11 e J12 variando de 1 a 3X acima do preconizado. Na segunda expedição apresentou maiores concentrações nos pontos J5, J6, J7 e J8 variando de 1 a 2X acima do preconizado (Gráfico 12). Vale destacar que as concentrações deste metal no sedimento apresentaram-se maiores que na água tanto na primeira quanto na segunda expedição. Sendo assim, tal fato esclarece que pode ter ocorrido sedimentação deste metal, o qual oferece risco pela possibilidade de ressolubilizar e ser consumido por animais e humanos.

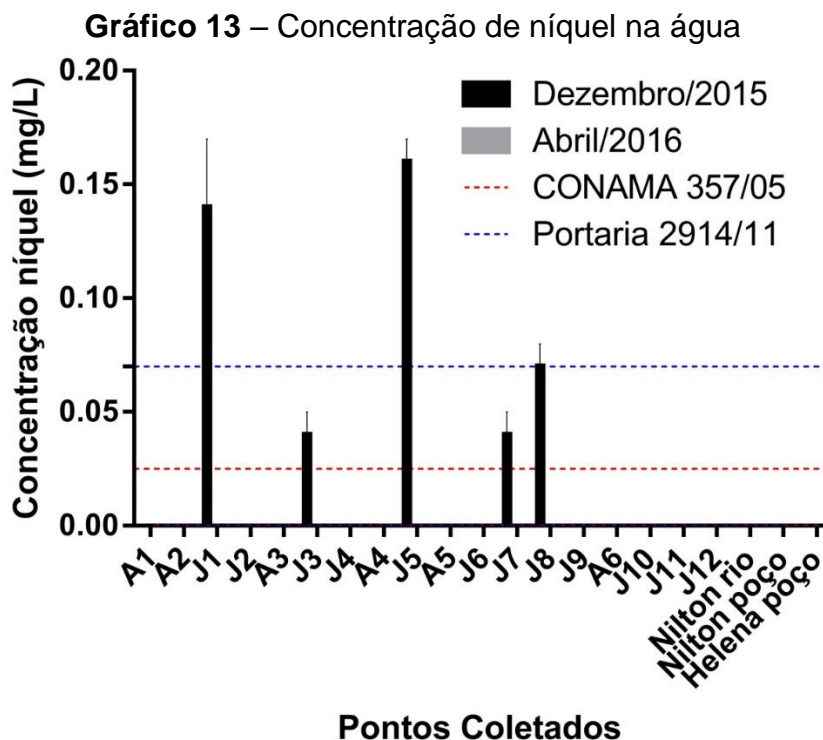
**Gráfico 12 – Concentração de cromo no sedimento**

## 5.8 Concentração de Níquel

### 5.8.1 Água

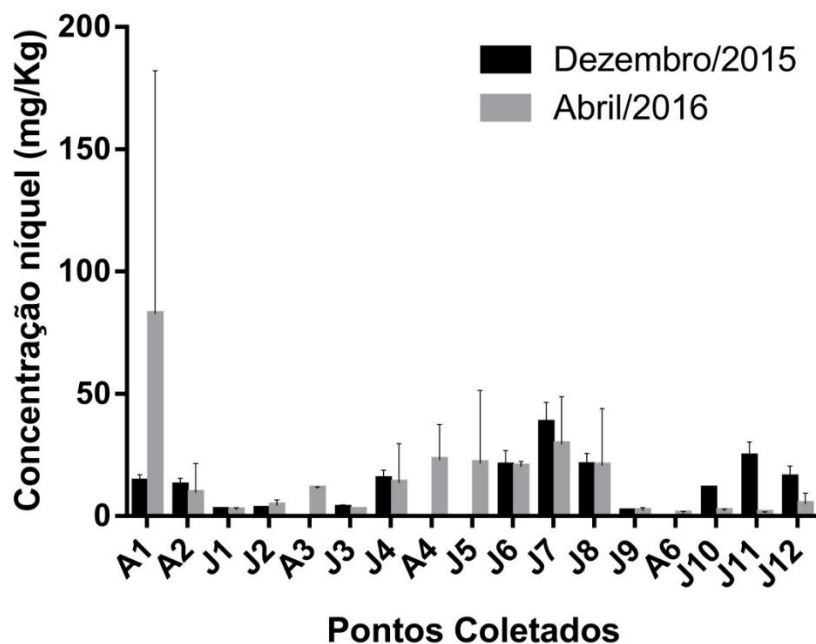
Níquel (Ni) total apresentou elevações somente na primeira expedição em pontos à jusante (J1, J3, J5, J7 e J8), variando de 2 a 3X acima do preconizado (Gráfico 13).

A intoxicação por níquel pode ser considerada carcinogênica, especialmente por levar ao surgimento de carcinomas nasal e pulmonar, além disso, pode manifestar em alergias, inflamação pulmonar, necrose hepática; parada cardíaca; alterações gastrointestinais; problemas endócrinos e nas gônadas, afetando a reprodução. Sundermann e colegas (1988) relataram a ingestão acidental de água contaminada com 1,63 g/L de níquel para trinta e dois trabalhadores industriais, os quais manifestaram os sintomas agudos, porém é improvável que ocorra com a população que usa a água do rio Doce pois deveriam ingerir uma grande quantidade de água do rio para se observar os efeitos agudos.



#### 5.8.2 Sedimento

Mesmo não tendo legislação comparativa o níquel apresentou maior elevação na segunda expedição no ponto A1 que estava a montante do incidente, porém tal elevação pode ser explicada por contaminação da amostra no momento da leitura ou por fazer parte da constituição natural do solo nesta região (Gráfico 14). Em comparação com os valores encontrados para a água é possível observar que a concentração deste metal apareceu mais elevada no sedimento do que na água na maior parte dos pontos, sendo maior, na segunda expedição, para sedimento e indetectável para água, gerando as hipóteses de que assim como outros metais houve sedimentação na segunda expedição, o qual oferece risco pela possibilidade de ressolubilizar e ser consumido por animais e humanos ou o metal já fazia parte da constituição prévia do solo devido a maior concentração de Ni no ponto A1.

**Gráfico 14 – Concentração de níquel no sedimento**

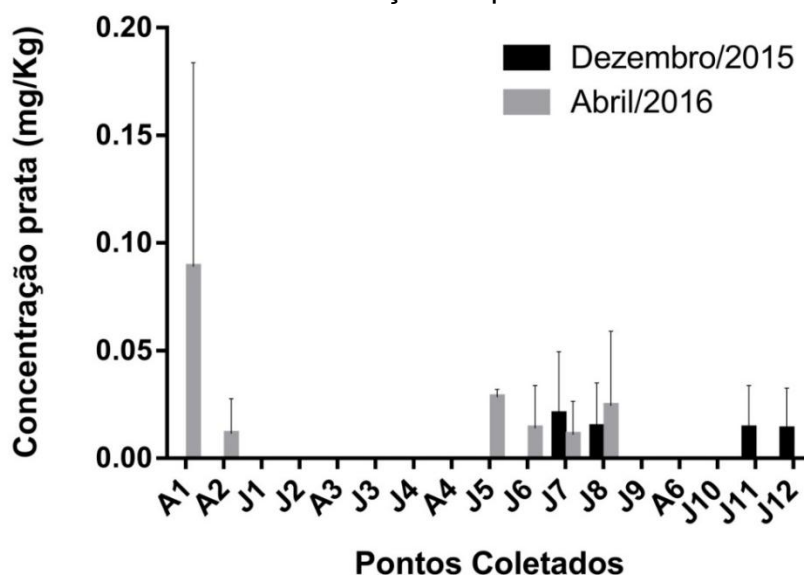
## 5.9 Concentração de Prata

### 5.9.1 Água

Prata (Ag) não foi detectada no conjunto de amostras da água, pois resultou em concentrações abaixo do limite de detecção do método.

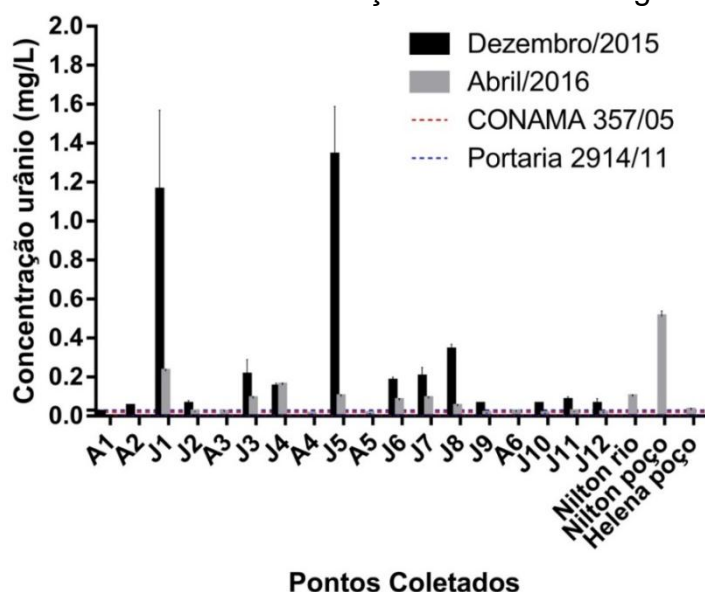
### 5.9.2 Sedimento

Mesmo não tendo legislação comparativa a prata apresentou maior elevação na segunda expedição no ponto A1 que estava a montante do incidente, porém tal elevação pode ser explicada por constituição prévia do solo devido a maior concentração de Ag no ponto A1. Logo, não indica que teve origem no rejeito da mineração (Gráfico 15).

**Gráfico 15 – Concentração de prata no sedimento**

### 5.10 Concentração de Urânio na água

A concentração de urânio foi verificada somente para água. O urânio apresentou elevação na primeira expedição entre 3 e 67X acima do preconizado, sendo os maiores picos nos pontos J1 e J5, enquanto que na segunda expedição a elevação variou entre 3 a 12X, sendo o ponto J1 também de maior pico (Gráfico 16). Logo, apesar da diminuição na segunda expedição, os valores obtidos para o urânio continuaram preocupantes uma vez que permaneceram acima dos valores de referência e geram a hipótese de que teve origem do rejeito devido a maiores concentrações de U em pontos à jusante.

**Gráfico 16 – Concentração de urânio na água**

No ponto “Nilton rio” o urânio ficou acima do permitido pela CONAMA 357 cerca de 5X, tornando a água imprópria para consumo e podendo causar implicações toxicológicas na ingestão do excesso (Gráfico 16).

No ponto “Nilton poço” o urânio ficou acima do permitido pela Portaria 2914/2011 cerca de 17X acima, tornando a água imprópria para consumo e podendo causar implicações toxicológicas na ingestão do excesso (Gráfico 16).

No ponto “Helena poço” o urânio ficou acima do permitido pela Portaria 2914/2011 de maneira limítrofe, ou seja, no limite permitido (Gráfico 16).

Quando o organismo é exposto e ocorrem alguns efeitos, resumidamente, tem-se a irritação respiratória e a nefrotoxicidade. Pode haver também a chance de desenvolver cânceres.

### **5.11 Panorama geral dos resultados obtidos**

Em resumo, dos resultados encontrados, dentre os 10 metais analisados para água, atenção especial foi dada aos seguintes metais: alumínio dissolvido, arsênio, cádmio, chumbo, crômio, níquel e urânio todos encontrados com concentração acima do preconizado na maior parte dos pontos.

Dentre os sete metais analisados para sedimento, apenas quatro (4) possuíam valor de referência no Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME): arsênio, cádmio, chumbo e crômio, sendo que para os demais elementos não foi encontrada legislação com valores de referência. Dentre estes, atenção especial foi dada para arsênio e crômio, os quais apresentaram concentrações acima do preconizado na maior parte dos pontos na primeira e segunda expedição.

A diminuição da concentração, entre a primeira e a segunda expedição, dos metais analisados na água pode ser explicada pela tendência destes metais se sedimentarem e/ou pelo movimento natural das águas tornando seus níveis novamente normais e a água própria para captação e uso humano, até porque em muitos pontos este fenômeno já foi observado, onde as concentrações dos metais

supracitados aumentaram muito e foram diminuindo com o passar do tempo até chegar a níveis não detectáveis no corpo d'água.

Paralelamente, estes metais sedimentados podem se ressuspender para o corpo d'água ou até mesmo se redissolver sem aviso prévio, devido a diversos processos bióticos e abióticos, como por mudança de pH, potencial de oxidação, força iônica e despejo de outros contaminantes, que podem os remobilizar, constituindo-se em fontes de poluição secundárias afetando a qualidade da água, deixando clara a necessidade de um monitoramento mais rigoroso do que o habitual nesta região a fim de se acompanhar de perto este processo.



## **6 Considerações Finais**

De modo geral, a qualidade da água e do sedimento de toda a Bacia Hidrográfica do Rio Doce melhorou ao se comparar os resultados obtidos na coleta de dezembro/2015 com os resultados obtidos na coleta de abril/2016.

Não se pode esconder a importância das empresas mineradoras para a economia do Estado e da população da região, onde a maioria afetada é dependente, direta ou indiretamente, da empresa. Porém, a alta concentração dos metais estudados é extremamente prejudicial ao meio ambiente e a população, uma vez que possuem implicações toxicológicas e no caso da água dos 10 metais analisados na área, sete apresentaram concentrações acima do permitido pela legislação pertinente e em relação aos sedimentos a situação é menos grave, pois dos sete metais avaliados, apenas 2 continham valores acima da referência utilizada.

Inegavelmente, o rompimento da barragem do Fundão, ocorrido no dia 05 de novembro de 2015, despejou uma sobrecarga de metais nos pontos afetados, o que irá impactar este ecossistema ainda por longos períodos. E cedo ou tarde, efeitos tóxicos de leves a moderados poderão ser observados tanto na fauna e flora quanto na população humana.

## 7 Referências bibliográficas

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for chromium. Syracuse: United States Department of Health and Human Services, 2000.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA, 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Uranium. United States Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA, 2013.

ANA. Agência Nacional de Águas. Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce Rompimento da Barragem em Mariana/MG. 2016. Disponível em: <[http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/ckfinder/files/EncarteRioDoce\\_2016.pdf](http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/ckfinder/files/EncarteRioDoce_2016.pdf)> Acesso em 10 de Maio de 2017.

BEVILACQUA, J. E. – Estudos Sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê, S.P. – Tese de Doutorado, Instituto de Química, São Paulo, 1996.

CALMANO, W. Metals in sediments: Remobilization and environment hazards. In: MUNAWAR, M ; DAVE, G., eds. **Development and Progress in Sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techiques & Strategies**, p.1- 13, 1996.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Alumínio. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/aluminio.pdf>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Cádmio e seus compostos. 2012. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio.pdf>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Bário. 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/bario.pdf>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Antimônio. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/antimonio.pdf>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Chumbo e seus compostos. 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/chumbo.pdf>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Arsênio. 2012. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Arsenio.pdf>> Acesso em 19 de Maio de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Níquel e seus compostos. 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/niquel.pdf>> Acesso em 19 de Maio de 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB; Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, São Paulo, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Variáveis de Qualidade das Águas. 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%20aguassuperficiais/34-variaveis-dequalidade-das-aguas#cromo>>. Acesso em 20 de Maio de 2017.

CONAMA - Processo nº 02000.001361/2002-79 - Diretrizes Gerais para a Avaliação do Material a ser dragado em Águas Jurisdicionais Brasileiras, visando o gerenciamento de sua disposição - 3 a. Reunião da Câmara Técnica Permanente de Controle Ambiental, 28 e 29 de julho de 2003.

COSTA, A. T. Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do quadrilátero ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto, 2001.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. MONITORAMENTO ESPECIAL DO RIO DOCE RELATÓRIO 02: Geoquímica Segunda Campanha de Campo 12 a 23 de novembro de 2015. Belo Horizonte- MG, 2015.

DANTAS, S.T; SARON1, E.S; DANTAS, F.B.H; YAMASHITA, D.M; Paulo KIYATAKA, H.M. Determinação da dissolução de alumínio durante o cozimento de alimentos em painéis de alumínio. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, p. 291-297, 2007.

DEVECCHI, G. C. R.; FERREIRA, P. C.; ABREU, K. A.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Níveis de alumínio e zinco em água coletada em dois municípios que possuem diferentes fontes de captação e tratamento no estado de São Paulo. **O Mundo da Saúde**, v. 30, p. 619-627, 2006.

FARHAT, A; AHMAD, F; ARAFAT, H. Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review. **Desalination**, v. 310, p. 9-17, 2013.

FÁVARO, D.I.T; BOSTELMANN, E; DAMATTO, S.R et al. Avaliação da qualidade de sedimentos em relação aos contaminantes inorgânicos. 2004.

GARCIA, C.A.B; PASSOS, E.A. Metais potencialmente tóxicos. 2012. Disponível em: <[http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:-NSj\\_VPPjHQJ:www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/13475109042012Quimica\\_Ambiental\\_Aula\\_9.pdf+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:-NSj_VPPjHQJ:www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/13475109042012Quimica_Ambiental_Aula_9.pdf+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br)> Acesso em 23 de Maio de 2017.

HORTELALLI, M.A; SARKIS, J.E.S; ABESSA, D.M.S; SOUSA, E.C.P.M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Quimica Nova**, v. 31, n. 1, 10-19, 2008.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE – ICMBio. RELATÓRIO - Avaliação do impacto da lama/pluma Samarco sobre os ambientes costeiros e marinhos (ES e BA) com ênfase nas Unidades de Conservação 1ª Expedição do Navio de Pesquisa Soloncy Moura do CEPESUL/ICMBio. 28/04/2016. Disponível em: <[http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/DCOM\\_relatorio\\_revisado\\_atualizado\\_29\\_04\\_2016\\_AB.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/DCOM_relatorio_revisado_atualizado_29_04_2016_AB.pdf)> Acesso em 31 de Maio de 2017.

IBAMA. Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. 2015.

International Agency for Research on Cancer. Inorganic and organic lead compounds. Lyon., 2006 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 87).

International Agency for Research on Cancer. Inorganic and organic lead compounds. Lyon., 1990 (IARC Chromium, Nickel and Welding, Vol. 49).

Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM). Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. 7ª edição. 2013.

IBGE. Censo Demográfico 2010: Resultados do Universo – Características da População e dos Domicílios. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/cd/cd2010universo.asp?o=7&i=P>> Acesso em 17 de Maio de 2017.

Informações do Relatório Anual de Sustentabilidade da Samarco (IRASS). 2014. Disponível em: <<http://www.samarco.com/wp-content/uploads/2015/11/Relatorio-Anual-de-Sustentabilidade-20142.pdf>> Acesso em 18 de Maio de 2017.

IBAMA. Nota Técnica nº 1/2016-PRESID/IBAMA: Termo de Transação e de Ajustamento de Conduta Relativo ao Rompimento da Barragem do Fundão em Mariana/MG. Componente: Programas Socioambientais. Brasília: 29/02/2016.

JAKUBOWSKI, M. Low-level environmental lead exposure and intellectual impairment in children — The current concepts of risk assessment. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health** [1232- 1087] Jakubowski, Marekvol:24 v.:1, p.1 -7, 2011.

JECFA. Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, World Health Organization, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; Cambridge, Cambridge University Press, pp. 163–219 (WHO Food Additives Series No. 24), 1989.

KMIECIK, E, TOMASZEWSKA, B; WATOR, K. ET AL. Environ Sci Pollut Res (2016) 23: 11658. doi: 10.1007 / s11356-016-6328-7 , disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-6328-7>> Acesso em 20 de Maio de 2017.

KMIECIK, E; PODGÓRNI, K. Estimation of sampler influence on uncertainty associated with sampling in groundwater monitoring. **Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego**, v. 436, n. 9/1, p. 253-260, 2009.

Kmiecik E. Aspectos metodológicos da avaliação do estado químico das águas subterrâneas. **Wyd AGH**, Cracóvia, polaco p. 1-172, 2011.

Krajnc, E.I. et al. Integrated criteria document. Cadmium — Effects. Appendix. Bilthoven, National Institute of Public Health and Environmental Protection (Report No. 758476004), 1987.

MORAIS, D.A; SILVA, M.G.O; GUIMARAES, N.C; SOUSA JUNIOR, W.T; CHACKER, J.A; SANTOS, V.S. Monitoring levels of metals in water at the doce river and its tributaries after 2015 mining dam disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016. (No prelo).

MOREIRA, J.C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27, p. 251-260, 2004b.

MUDROCH, A; MACKNIGHT, S. D. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling - CRC, U.S., 1991.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Eds.) Handbook on the Toxicology of Metals, 3. Ed., Elsevier ISBN, 2007.

OLSON, K. Manual de toxicologia clínica. 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. 832 p.

PAOLIELLO, M.M.B; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. v. 3 Salvador: Centro de Recursos Ambientais, (Série Cadernos de Referência Ambiental), 2001.

PASCALICCHIO, A. E. Contaminação por Metais Pesados: Saúde Pública e Medicina Ortomolecular. 10 ed. São Paulo: Annablume, 2002. 132 p.

PASSARELLI, M. M. Determinação de urânio e trítio em urina de trabalhadores. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1977.

PATHAK, S. P.; KUMAR, S.; RAMTEKE, P. W.; MURTHY, R. C.; BHATTACHERJEE, J. W. & GOPAL, K. Potability of water sources in relation to metal and bacterial contamination in some northern and northern-eastern districts of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.33, p.151-160, 1994.

PASCALICCHIO A.E. Contaminação por metais pesados. São Paulo:Associação de Profissionais em Ciência Ambiental; p.31, 40-41, 2002.

PEREIRA, M. E.; DUARTE, A. C.; MILLWARD, G. E.; ABREU, S. N.; VALE, C.; WATER. **Sci. Techol**, v. 37, p. 125,1998.

RESTREPO, J.J.B. Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense. Florianópolis, SC. 109f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2007.

ROSALINO, M.R.R. Potenciais efeitos da presença de alumínio na água de consumo humano. Novembro 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Sanitária) - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2011.

SAH, R; BROWN P. Determinação de boro - uma revisão de métodos analíticos. **Microchem**, v. 56, p. 285-304, 1997.

SAMARCO. ESCLARECIMENTOS, Água do Rio Doce e do mar, Bioacumulação de peixes, Diálogo. 31/03/2016. Disponível em: < [http://www.samarco.com/wp-content/uploads/2016/04/Paper\\_31\\_03\\_16\\_V7.pdf](http://www.samarco.com/wp-content/uploads/2016/04/Paper_31_03_16_V7.pdf)> Acesso em 30 de Maio de 2017.

SANTOS, V.S; GUIMARAES, N.C; SILVA, M.G.O; MORAIS, D.A; CHACKER, J.A; SOUSA, M.H. Relatório-técnico determinação de metais na bacia do rio doce (período: dezembro-2015 a abril-2016). GIAIA - Grupo Independente para Avaliação de Impacto Ambiental. Maio, 2016.

SUNDERMAN, J.F.W et al. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. **Am J Ind Med**, v.14, p.257-66, 1988.

TEIXEIRA, A.A. ANA - Agência Nacional de Águas. Base Hidrográfica Ottocodificada (BHO). 2013. Disponível em: <<http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/main.home?uuid=7bb15389-1016-4d5b-9480-5f1acdadd0f5>>. Acesso em 23 de Maio de 2017.

WHO. Arsenic in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva, 2010.

WHO. Lead in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva, 2011.

WHO. Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Originally published in Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2, 2003. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996.

WHO. Silver in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, 2003.